

(19)

Eur päis hes Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 920 856 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
09.06.1999 Bulletin 1999/23

(51) Int Cl.⁶: **A61K 7/13**, D06B 3/18,
D06P 5/13

(21) Numéro de dépôt: **98402901.7**

(22) Date de dépôt: **20.11.1998**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité **05.12.1997 FR 9715413**

(71) Demandeur **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeur: **La désignation de l'inventeur n'a pas
encore été déposée**

(74) Mandataire: **Miszputen, Laurent**
L'OREAL-DPI
6 rue Bertrand Sincholle
92585 Clichy Cédex (FR)

(54) **Procédé de teinture directe en deux étapes des fibres kératiniques mettant en oeuvre des colorants directs basiques**

(57) L'invention concerne un procédé de teinture directe, en deux temps, des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que dans une première étape, on procède à une décoloration des fibres kératiniques, puis dans une deuxième étape, on applique sur

les fibres kératiniques une composition tinctoriale contenant, dans un milieu aqueux, au moins un colorant direct basique partiellement dissous, ladite composition tinctoriale étant prête à l'emploi ou résultant du mélange extemporané d'au moins une composition pulvérulente (P) contenant au moins un colorant direct basique et d'une composition aqueuse (A).

EP 0 920 856 A1

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de teinture directe, en deux temps, des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que dans une première étape, on procède à une décoloration des fibres kératiniques, puis dans une deuxième étape, on applique sur les fibres kératiniques une composition tinctoriale contenant, dans un milieu aqueux, au moins un colorant direct basique partiellement dissous, ladite composition tinctoriale étant prête à l'emploi ou résultant du mélange extemporané d'au moins une composition pulvérulente (P) contenant au moins un colorant direct basique et d'une composition aqueuse (A).

[0002] Il est bien connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs et en particulier des colorants directs nitrés benzéniques. Les colorants directs ont cependant l'inconvénient, lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions tinctoriales, de conduire à des colorations présentant une ténacité insuffisante, en particulier vis-à-vis des shampooings. De plus, les colorations obtenues manquent en général de puissance et sont trop ternes.

[0003] Afin de remédier à ce problème, il a déjà été proposé de procéder à une décoloration des fibres kératiniques préalablement à toute étape d'application des colorants directs. Cependant l'application des colorants directs sur des fibres kératiniques décolorées, bien que conduisant à des colorations moins ternes que celles obtenues sans procéder à une décoloration préalable des fibres, conduit cependant à des colorations insuffisamment chromatiques et puissantes et non homogènes, c'est à dire présentant des différences locales d'intensité.

[0004] C'est en cherchant à résoudre ces problèmes que la Demanderesse vient maintenant de découvrir de manière surprenante qu'il est possible d'obtenir des teintures puissantes, très chromatiques et homogènes, présentant en outre une bonne résistance vis-à-vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries, et vis-à-vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes), en mettant en oeuvre un procédé de teinture directe en deux temps des fibres kératiniques consistant dans une première étape à réaliser une décoloration des fibres kératiniques, puis dans une deuxième étape, à appliquer sur ces fibres, une composition tinctoriale contenant, dans un milieu aqueux, au moins un colorant direct basique partiellement dissous, ladite composition tinctoriale étant prête à l'emploi ou résultant du mélange extemporané d'au moins une composition pulvérulente (P) contenant au moins un colorant direct basique et d'une composition aqueuse (A).

[0005] Le procédé de teinture conforme à l'invention permet également de teindre les fibres kératiniques avec de faibles temps de pause. —

[0006] Cette découverte est à la base de la présente invention.

[0007] La présente invention a donc pour objet un procédé de teinture directe en deux étapes des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que dans une première étape, on procède à une décoloration des fibres kératiniques, puis dans une deuxième étape, on applique sur les fibres kératiniques une composition tinctoriale contenant, dans un milieu aqueux, au moins un colorant direct basique partiellement dissous, ladite composition tinctoriale étant prête à l'emploi ou résultant du mélange extemporané d'au moins une composition pulvérulente (P) contenant au moins un colorant direct basique et d'une composition aqueuse (A).

[0008] Selon l'invention, le fait que le ou les colorants directs basiques présents dans la composition tinctoriale appliquée lors de la deuxième étape du procédé conforme à l'invention soient partiellement dissous signifie soit que le ou les colorants directs basiques sont en sursaturation, c'est à dire présents en une quantité pondérale supérieure à leur limite de solubilité dans le milieu tinctorial aqueux utilisé, soit que le ou les colorants directs basiques sont partiellement ou totalement adsorbés sur ou enrobés par une charge minérale ou organique insoluble présente dans la composition tinctoriale.

[0009] Selon l'invention, la première étape du procédé conforme à l'invention est une étape de décoloration conduisant à une nuance, (après décoloration), présentant de préférence une hauteur de ton supérieure ou égale à 6.

[0010] Dans le domaine de la teinture des fibres kératiniques, la couleur des fibres kératiniques peut être exprimée en hauteurs de tons allant de 1 à 10 et correspondant aux nuances suivantes :

Hauteur de tons	Nuance correspondante
10	Blond très très clair
9	Blond très clair
8	Blond clair
7	Blond
6	Blond foncé
5	Châtain clair
4	Châtain
3	Châtain foncé

(suite)

Haut ur de tons	Nuanc correspondante
2	Brun
1	Noir

[0011] De préférence, l'étape de décoloration conduit à une nuance présentant une différence de couleur supérieure ou égale à 2 tons par rapport à la couleur des fibres avant la décoloration. Les résultats sont d'autant meilleurs que l'on s'approche, après l'étape de décoloration, des hauteurs de tons 9 ou 10.

[0012] Tous les types de méthodes de décoloration des fibres kératiniques peuvent être utilisés selon le procédé de l'invention.

[0013] Selon une première forme de réalisation du procédé de l'invention, la décoloration peut être effectuée par application d'une composition oxydante contenant au moins un agent oxydant.

[0014] Le temps nécessaire à l'obtention de la décoloration désirée est en général compris entre 15 et 60 minutes et encore plus particulièrement entre 30 et 45 minutes.

[0015] La nature de l'agent oxydant présent dans la composition oxydante n'est pas critique. Parmi ces agents oxydants, on peut notamment citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, les persulfates et les percarbonates, les polythionates et leurs mélanges.

[0016] La composition oxydante peut se présenter sous forme liquide ou crémeuse, ladite composition oxydante étant prête à l'emploi ou résultant du mélange extemporané d'une ou plusieurs compositions aqueuses ou d'une ou plusieurs compositions aqueuses avec une ou plusieurs compositions pulvérulentes, l'agent oxydant étant présent dans la ou les compositions aqueuses et/ou dans la ou les compositions pulvérulentes.

[0017] Lorsque l'agent oxydant est présent dans la composition pulvérulente, celle-ci peut alors se présenter sous forme granulée ou enrobée tel que cela est décrit par exemple dans les demandes de brevets FR-A-2 703 588, FR-A-2 703 589, FR-A-2 715 065, FR-A-2 716 804 au nom de la Demanderesse et dont le contenu fait partie intégrante de la présente demande.

[0018] Le pH de la composition oxydante est de préférence compris entre 5 et 12 et encore plus particulièrement entre 8 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en décoloration des fibres kératiniques.

[0019] Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés décrits dans la demande de brevet EP-A-512 879 au nom de la Demanderesse et parmi lesquels on peut notamment citer le 1,3-diaminopropane, le N,N'-diéthyl 1,3-diaminopropane, le N,N-diéthyl 1,3-diaminopropane, le N,N-diméthyl 1,3-diaminopropane, le 2-hydroxy 1-(N,N-diéthyl)amino 3-aminopropane, et le 2-hydroxy 1,3-diaminopropane.

[0020] Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

[0021] La composition oxydante utilisée selon le procédé conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou plusieurs adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la décoloration des fibres kératiniques, tels que des agents tensio-actifs, des polymères, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

[0022] Lorsque l'étape de décoloration au moyen de la composition oxydante est terminée, les fibres kératiniques sont de préférence rincées à l'eau avant la deuxième étape d'application de la composition tinctoriale contenant le ou les colorants directs basiques partiellement dissous. Le rinçage peut en outre être suivi d'un shampoing afin d'éliminer les traces éventuelles d'agent oxydant.

[0023] Selon une deuxième forme de réalisation de procédé de l'invention, l'étape de décoloration peut être effectuée par irradiation des fibres kératiniques à l'aide d'un rayonnement laser sous forme d'impulsions de puissance suffisante pour dégrader la mélanine contenue dans les fibres kératiniques et ainsi conduire à la décoloration.

[0024] Cette méthode de décoloration par irradiation laser est décrite dans les demandes de brevets EP-A-685 220 et EP-A-685 180 de la Demanderesse, dont le contenu fait partie intégrante de la présente demande.

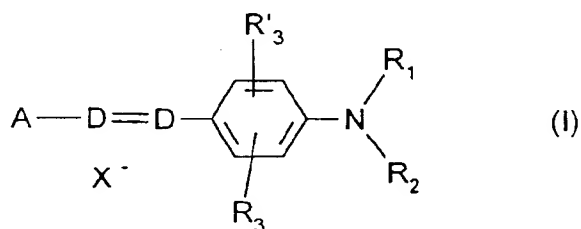
[0025] Le ou les colorants directs basiques pouvant être utilisés dans la composition tinctoriale utilisée lors de la deuxième étape du procédé conforme à l'invention sont de préférence choisis parmi les amino-anthraquinones basiques, les mono- ou di-azoïques basiques, les azométhines basiques, les naphtoquinones basiques, et les colorants basiques à mono-insaturations éthyléniques. A titre d'exemple, on peut notamment citer le chlorure de [8-(p-amino-phényl)azol]-7-hydroxy-2-naphtyl]-triméthylammonium (également appelé Basic Brown 16 ou Arianor Mahogany

306002 dans le Color Index), l'association du chlorure de 3-[(4-amino-6-bromo-5,8-dihydro-1-hydroxy-8-imino-5-oxo-2-naphtyl)-amino]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium et du chlorure de 3-[(2,6-dibromo-5,8-dihydro-1-hydroxy-8-imino-5-oxo-3-naphtyl)-amino]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium (également dénommé Basic Blue 99 ou Arianor Steel Blue 306004 dans le Color Index), le chlorure de 7-hydroxy-8-[(2-méthoxyphényl)azo]-N,N,N-triméthyl-2-naphtalénaminium (également appelé le Basic Red 76 ou Arianor Madder Red dans le Color Index), le chlorure de [8-[(4-amino-2-nitrophényl)azo]-7-hydroxy-2-naphtyl]triméthylammonium (également appelé Basic Red 118 dans le Color Index), l'association du chlorure de [8-[(4-amino-3-nitrophényl)azo]-7-hydroxy-2-naphtyl]-triméthylammonium et du chlorure de [8-[(4-amino-2-nitrophényl)azo]-7-hydroxy-2-naphtyl]-triméthylammonium (également appelé Brown 17 ou Arianor Siena Brown 306001 dans le Color Index), le chlorure de 3-[(4,5-dihydro-3-méthyl-5-oxo-1-phényl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium (également appelé Basic Yellow 57 ou Arianor Straw Yellow 306005 dans le Color Index), le chlorhydrate de 1-(γ-aminopropyl)amino anthraquinone, le méthylsulfate de 1-N-(méthyl morpholinium propyl)amino 4-hydroxy anthraquinone, et le Basic Orange 69 (dénomination du Color Index).

[0026] Le ou les colorants directs basiques peuvent également être choisis parmi :

a) les composés de formule (I) suivante :

[0027]



dans laquelle

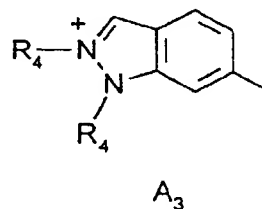
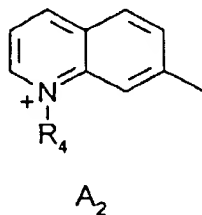
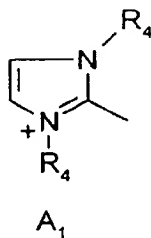
D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,

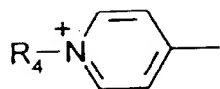
R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH₂ ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄ ; un radical 4'-aminophényle,

R₃ et R'₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alcoxy en C₁-C₄ ou acétyloxy,

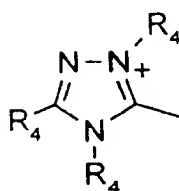
X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

A représente un groupement choisi par les structures A1 à A19 suivantes :

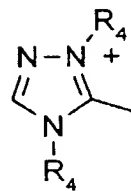




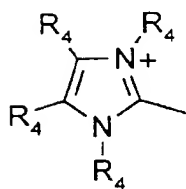
A₄



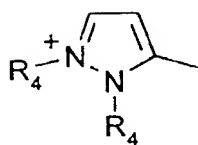
A₅



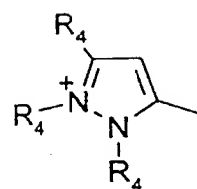
A₆



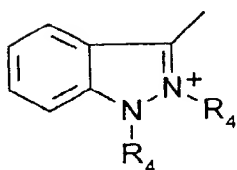
A₇



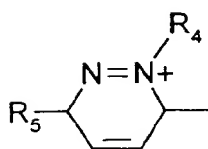
A₈



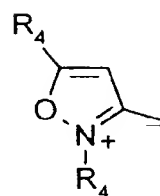
A₉



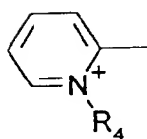
A₁₀



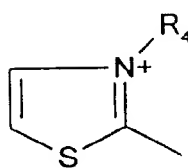
A₁₁



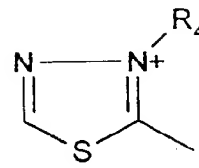
A₁₂



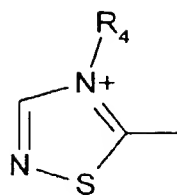
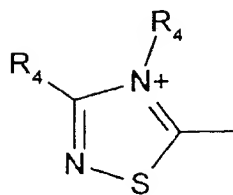
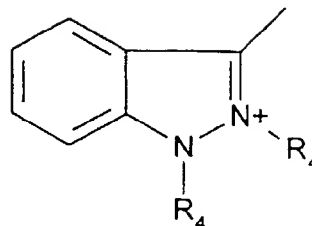
A₁₃



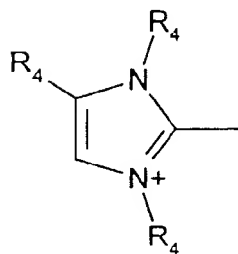
A₁₄



A₁₅

A₁₆A₁₇A₁₈

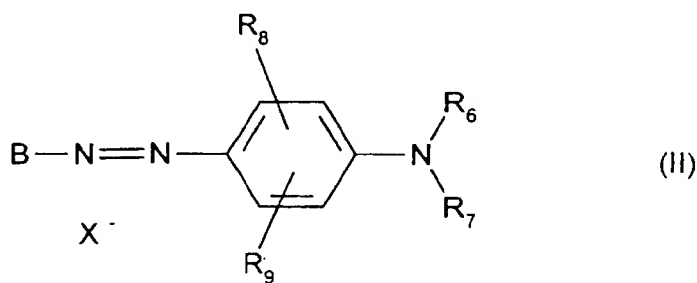
et

A₁₉

dans lesquelles R₄ représente un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un radical hydroxyle et R₅ représente un radical alcoxy en C₁-C₄, sous réserve que lorsque D représente -CH, que A représente A₄ ou A₁₃ et que R₃ est différent d'un radical alcoxy, alors R₁ et R₂ ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

b) les composés de formule (II) suivante :

[0028]



(II)

dans laquelle :

R₆ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

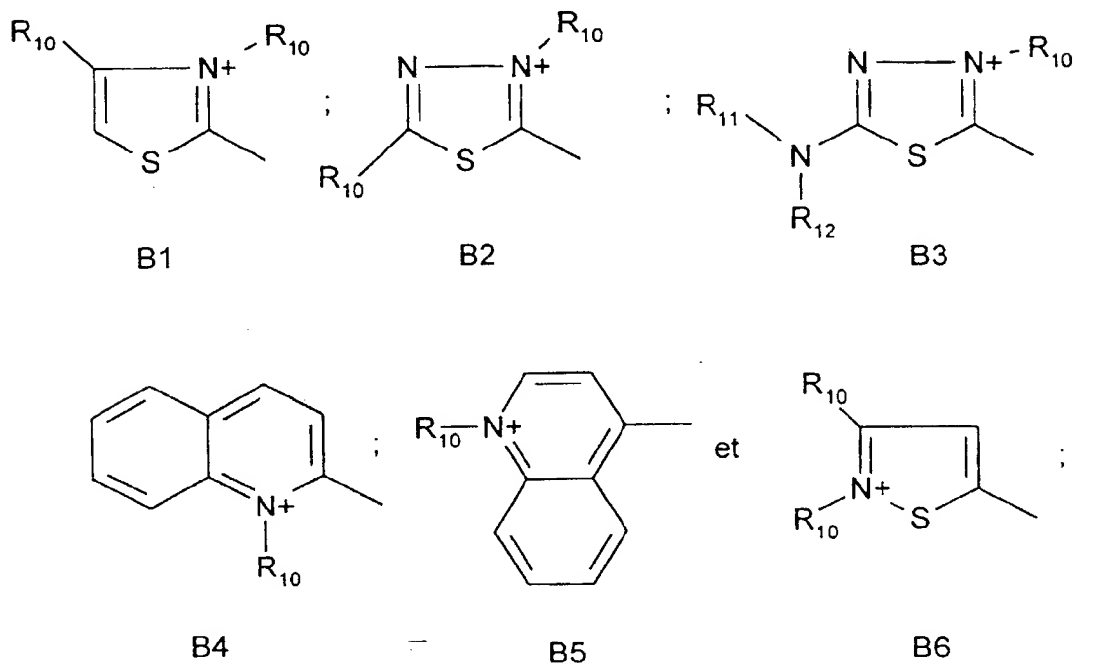
R₇ r présente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec R₆ un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en C₁-C₄,

R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le

chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, un radical -CN,

X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

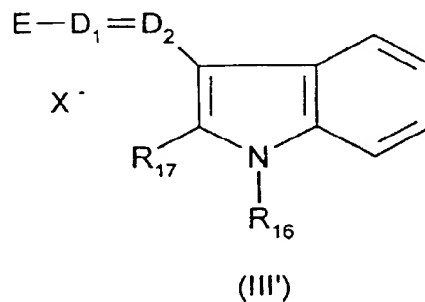
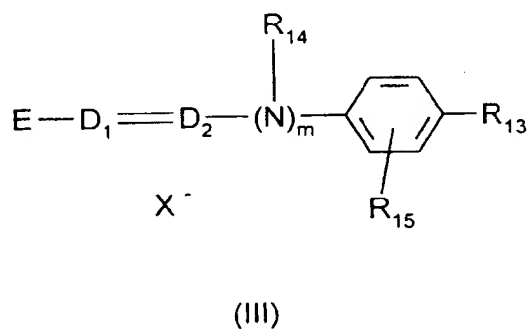
B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :



dans lesquelles R₁₀ représente un radical alkyle en C₁-C₄, R₁₁ et R₁₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

c) les composés de formules (III) et (III') suivantes :

[0029]



dans lesquelles :

R₁₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C₁-C₄, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C_1 - C_4 .

R_{15} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

R_{16} et R_{17} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ,

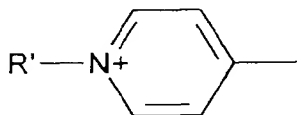
D_1 et D_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement $-CH$,

$m = 0$ ou 1 ,

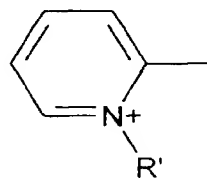
étant entendu que lorsque R_{13} représente un groupement amino non substitué, alors D_1 et D_2 représentent simultanément un groupement $-CH$ et $m = 0$,

X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

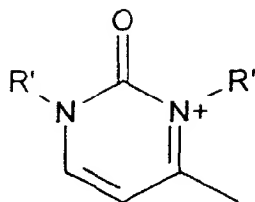
E représente un groupement choisi par les structures E1 à E8 suivantes :



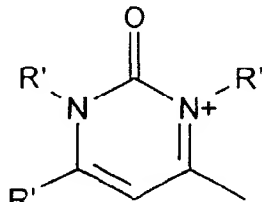
E1



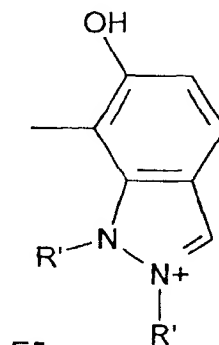
E2



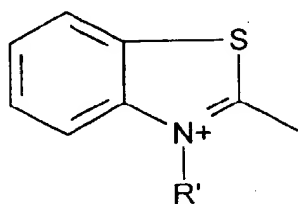
E3



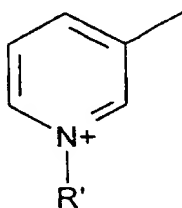
E4



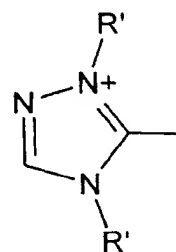
E5



E6



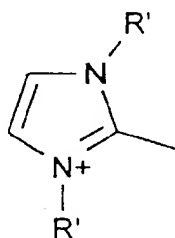
E7



E8

dans lesquelles R' représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;
lorsque m = 0 et que D₁ représente un atome d'azote, alors E peut également désigner un groupement de structure E9 suivante :

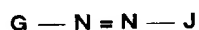
E9



dans laquelle R' représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;

d) les composés de formule (IV) suivante :

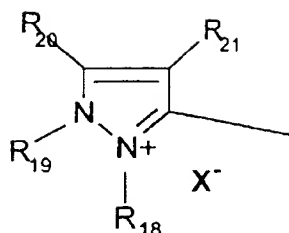
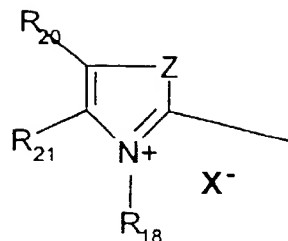
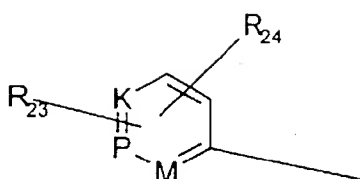
[0030]



(IV)

dans laquelle :

le symbole G représente un groupement choisi parmi les structures G₁ à G₃ suivantes :

G₁G₂G₃

structures G₁ à G₃ dans lesquelles,

R₁₈ désigne un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle pouvant être substitué par un radical alkyle en C₁-C₄ ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor ;

R₁₉ désigne un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical phényle;

R₂₀ et R₂₁, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle, ou forment ensemble dans G₁ un cycle benzénique substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, ou NO₂, ou forment ensemble dans G₂ un cycle benzénique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, ou NO₂;

R₂₀ peut désigner en outre un atome d'hydrogène;

Z désigne un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement -NR₁₉;

M représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C₁-C₄), ou -NR₂₂(X⁻)_r;

K représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C₁-C₄), ou -NR₂₂(X⁻)_r;

P représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C₁-C₄), ou -NR₂₂(X⁻)_r; r désigne zéro ou 1;

R₂₂ représente un atome O⁻, un radical alcoxy en C₁-C₄, ou un radical alkyle en C₁-C₄;

R₂₃ et R₂₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, un radical -NO₂;

X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, l'iodure, le méthyl sulfate, l'éthyl sulfate, l'acétate et le perchlorate;

sous réserve que,

si R₂₂ désigne O⁻, alors r désigne zéro;

si K ou P ou M désignent -N-alkyle C₁-C₄ X⁻, alors R₂₃ ou R₂₄ est différent d'un atome d'hydrogène;

si K désigne -NR₂₂(X⁻)_r, alors M = P = -CH, -CR;

si M désigne -NR₂₂(X⁻)_r, alors K = P = -CH, -CR;

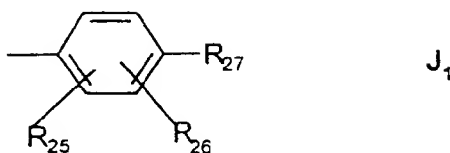
si P désigne -NR₂₂(X⁻)_r, alors K = M et désignent -CH ou -CR;

si Z désigne un atome de soufre avec R₂₁ désignant alkyle en C₁-C₄, alors R₂₀ est différent d'un atome d'hydrogène;

si Z désigne -NR₂₂ avec R₁₉ désignant alkyle en C₁-C₄, alors au moins l'un des radicaux R₁₈, R₂₀ ou R₂₁ du groupement de structure G₂ est différent d'un radical alkyle en C₁-C₄;

[0031] le symbole J représente :

- (a) un groupement de structure J_1 suivante :



structure J_1 dans laquelle,

R_{25} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , un radical $-OH$, $-NO_2$, $-NHR_{28}$, $-NR_{29}R_{30}$, $-NHCOalkyle$ en C_1-C_4 , ou forme avec R_{26} un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre;

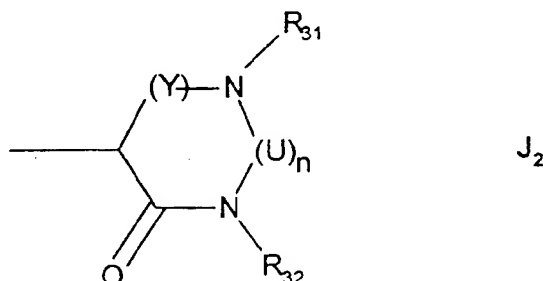
R_{26} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , ou forme avec R_{27} ou R_{28} un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre;

R_{27} représente un atome d'hydrogène, un radical $-OH$, un radical $-NHR_{28}$, un radical $-NR_{29}R_{30}$;

R_{28} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical phényle;

R_{29} et R_{30} , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ;

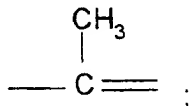
- (b) un groupement hétérocyclique azoté à 5 ou 6 chaînons susceptible de renfermer d'autres hétéroatomes et/ou des groupements carbonylés et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1-C_4 , amino ou phényle, et notamment un groupement de structure J_2 suivante :



structure J_2 dans laquelle,

R_{31} et R_{32} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical phényle;

Y désigne le radical $-CO-$ ou le radical



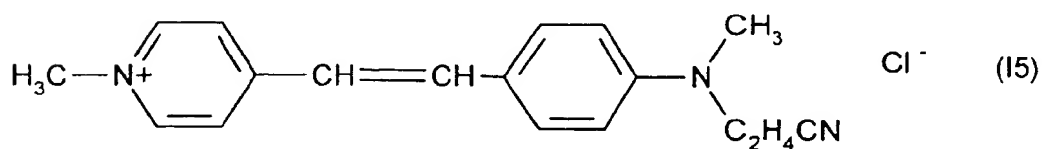
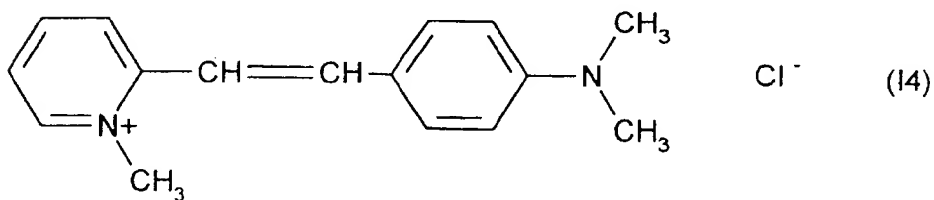
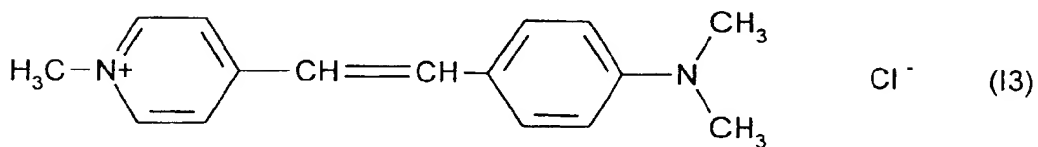
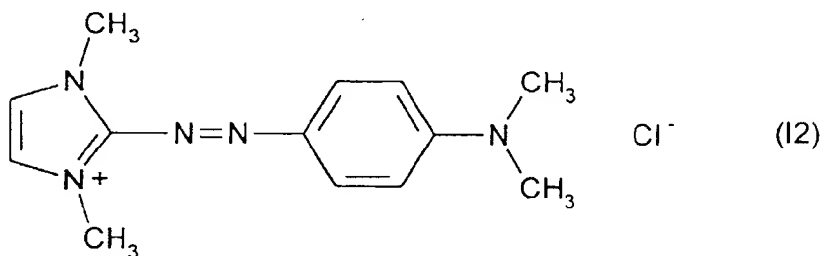
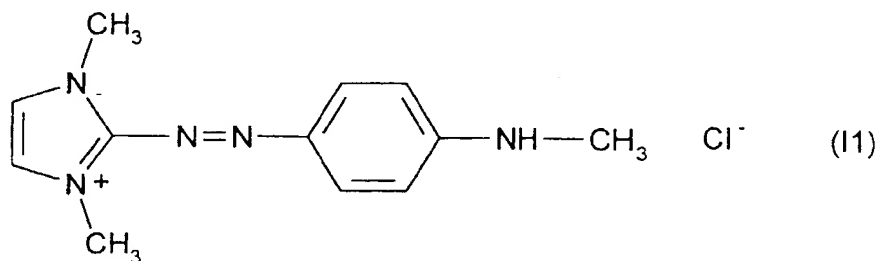
$n = 0$ ou 1 , avec, lorsque n désigne 1 , U désigne le radical $-CO-$.

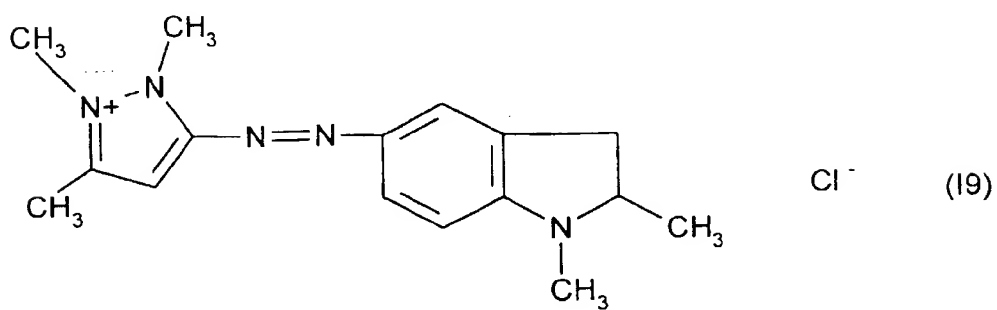
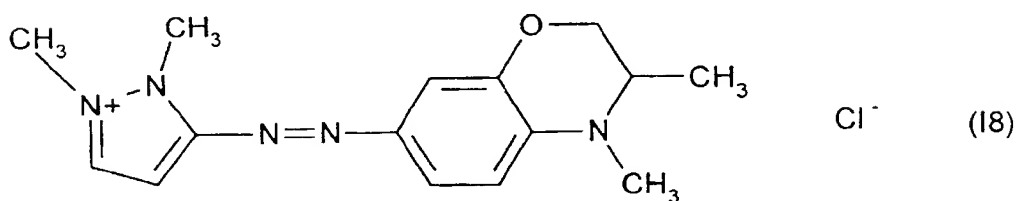
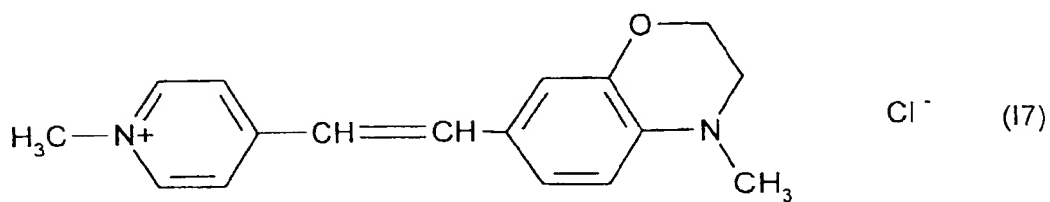
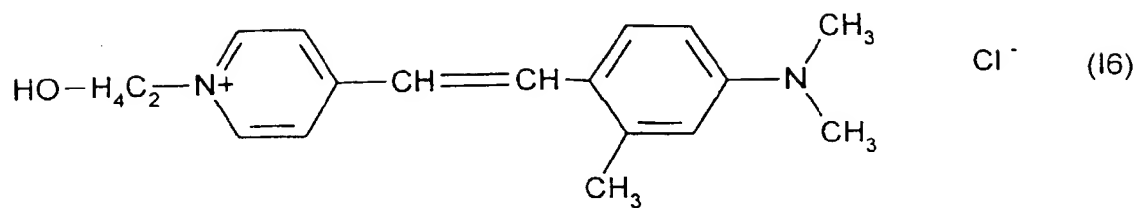
[0032] Dans les structures (I) à (IV) définies ci-dessus le groupement alkyle ou alcoxy en C_1-C_4 désigne de préférence méthyle, éthyle, butyle, méthoxy, éthoxy.

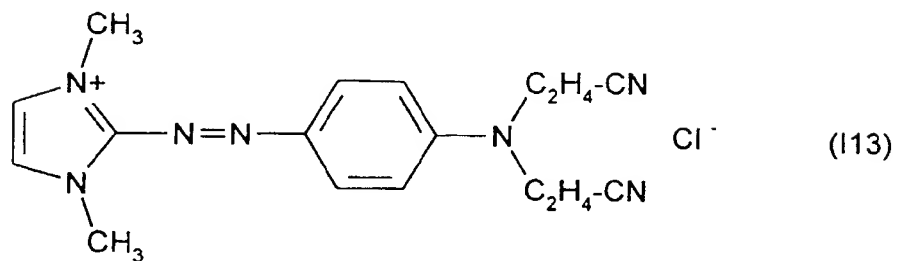
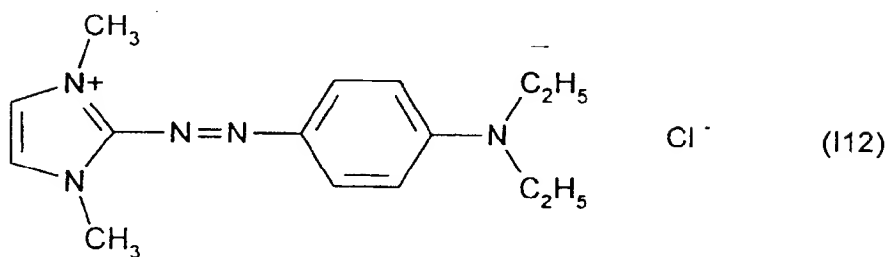
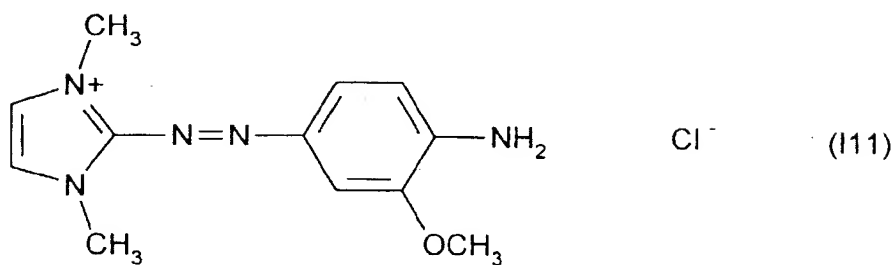
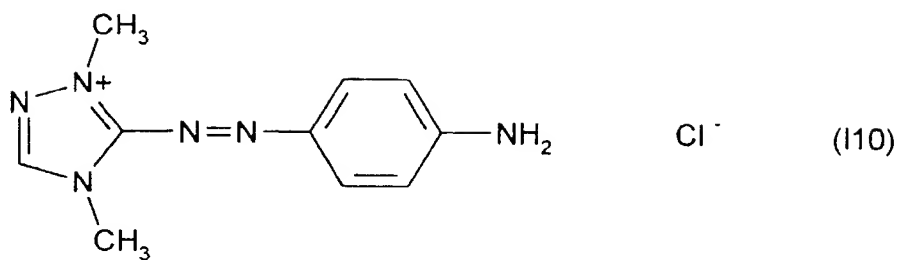
[0033] Les colorants directs basiques de formules (I), (II), (III) et (III') utilisables dans la composition tinctoriale utilisée

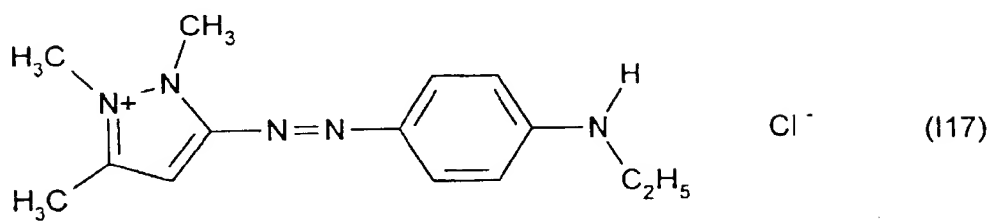
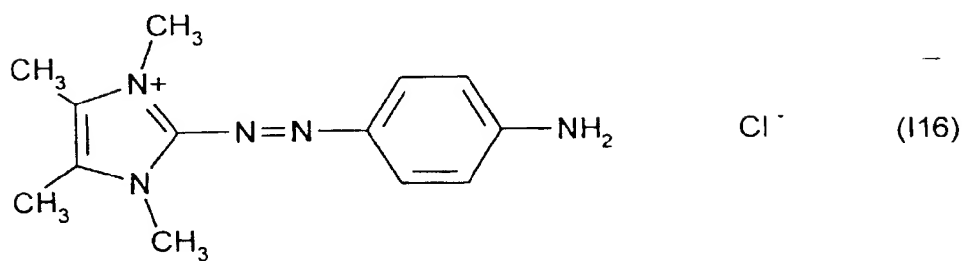
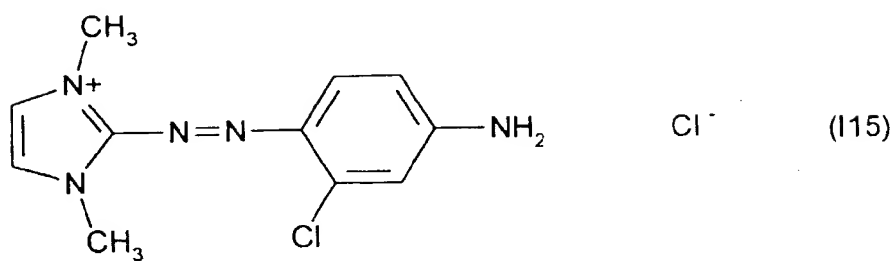
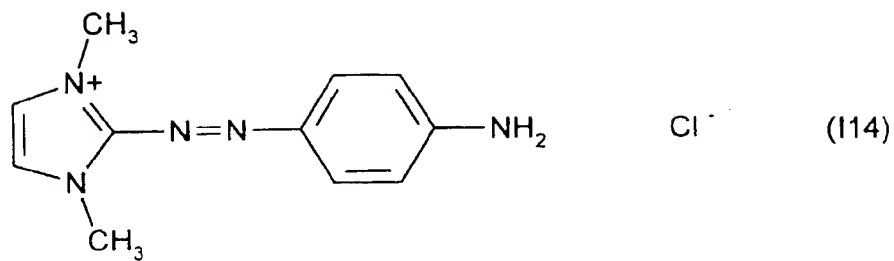
lors de la deuxième étape du procédé conforme à l'invention, sont des composés connus et sont décrits par exemple dans les demandes de brevets WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954.

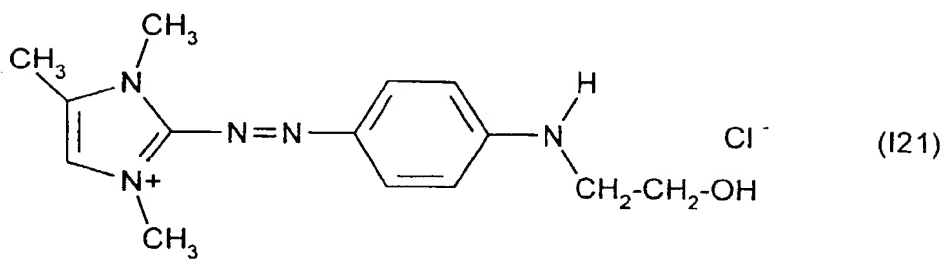
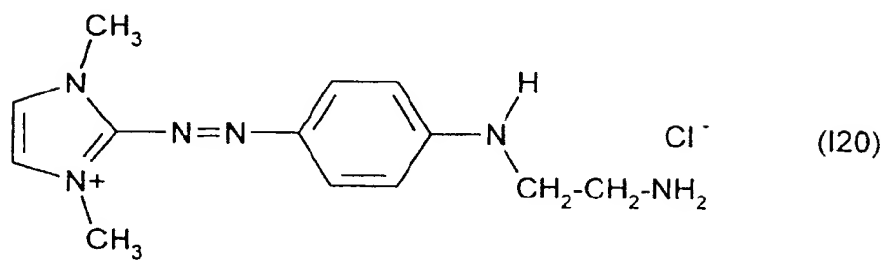
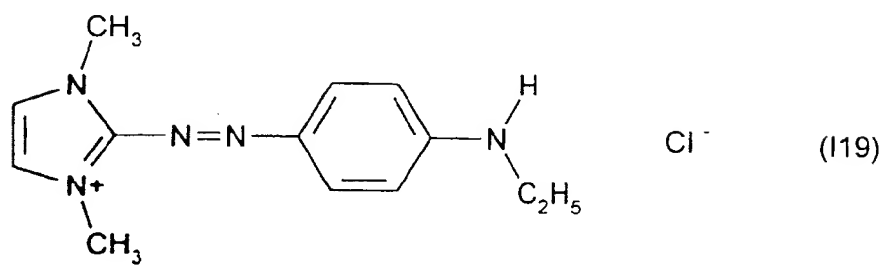
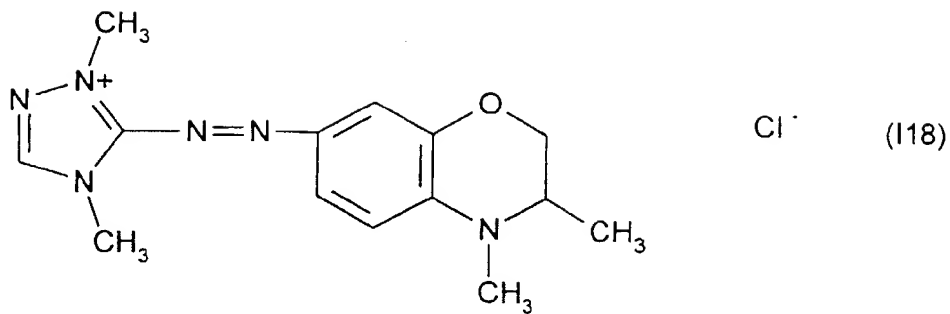
[0034] Parmi les colorants directs basiques de formule (I), on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (I1) à (I52) suivantes :

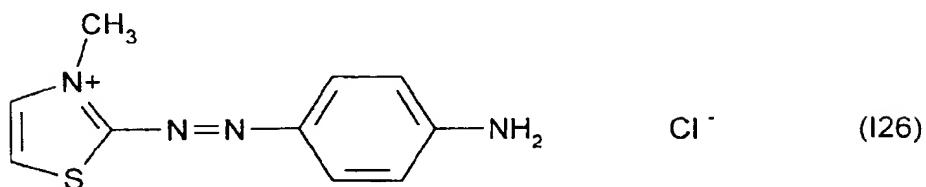
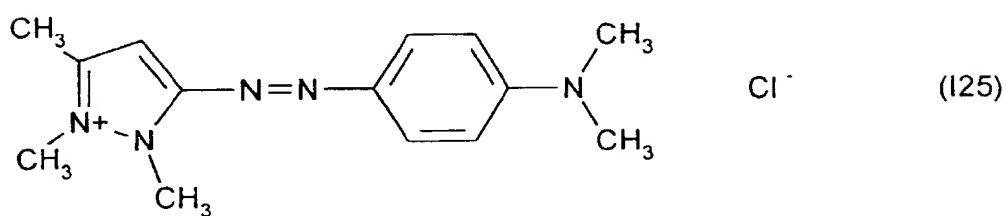
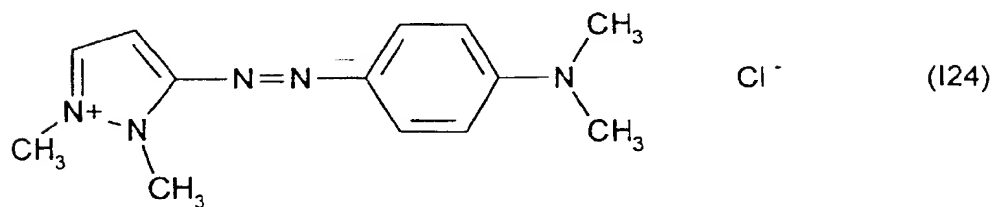
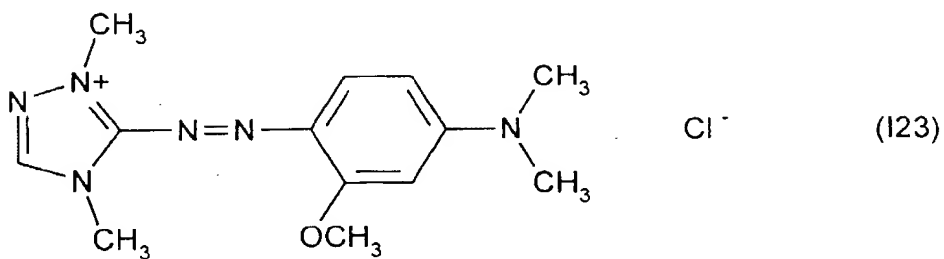
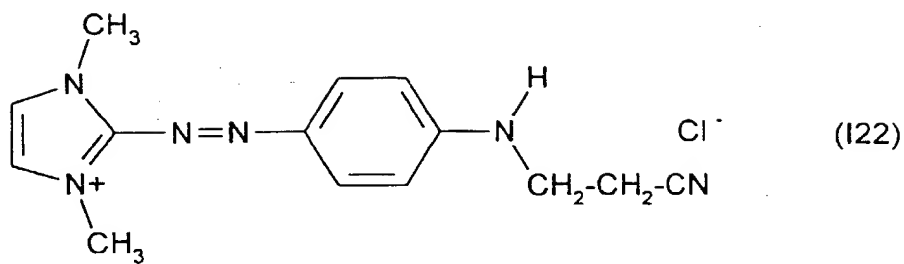


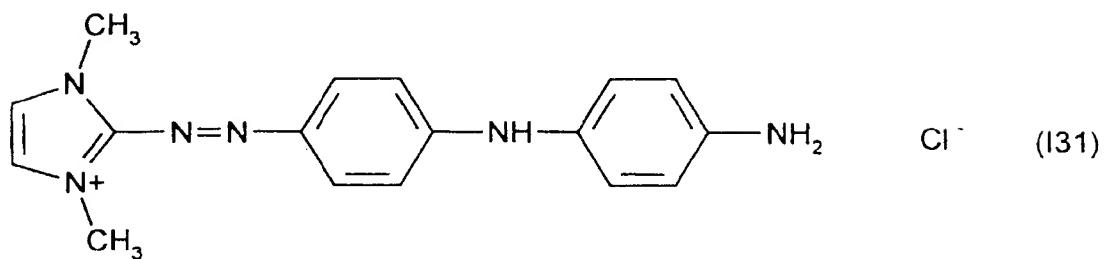
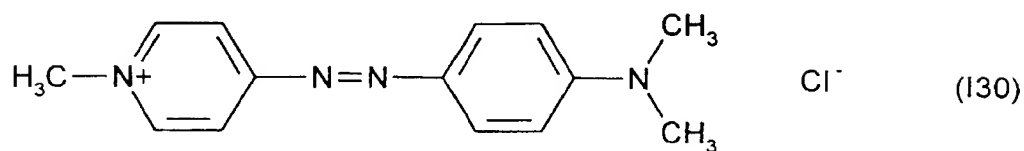
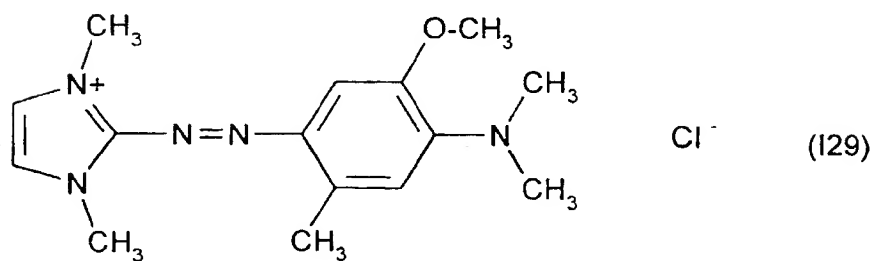
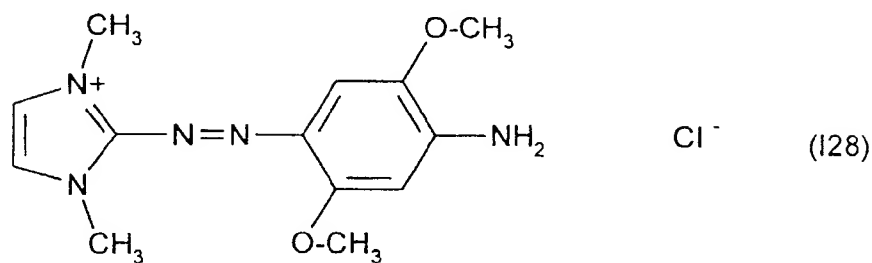
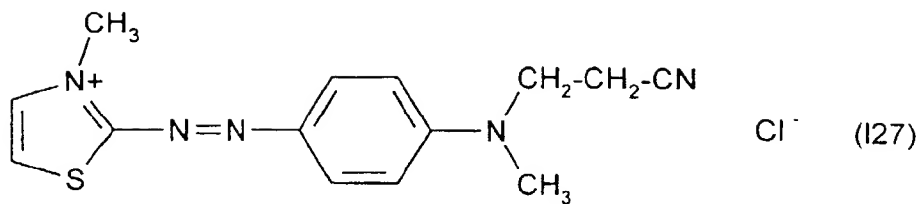


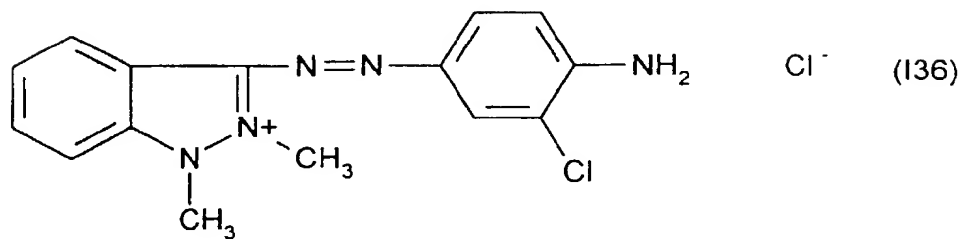
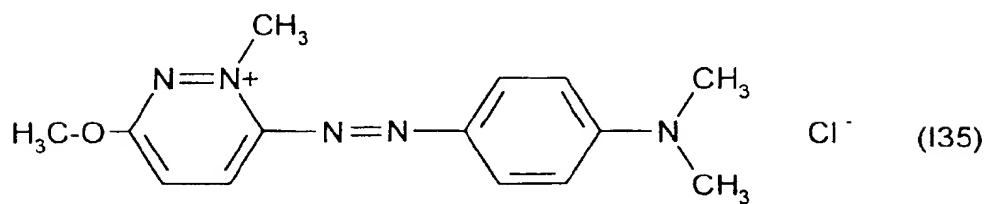
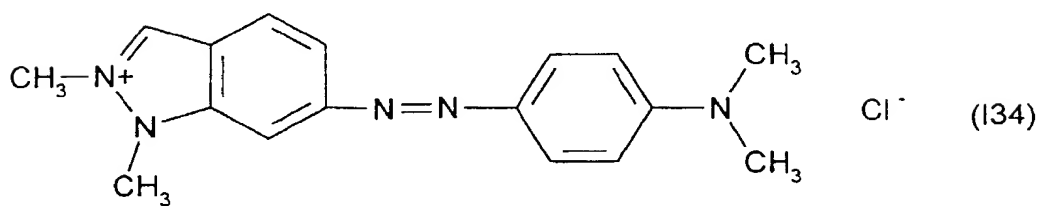
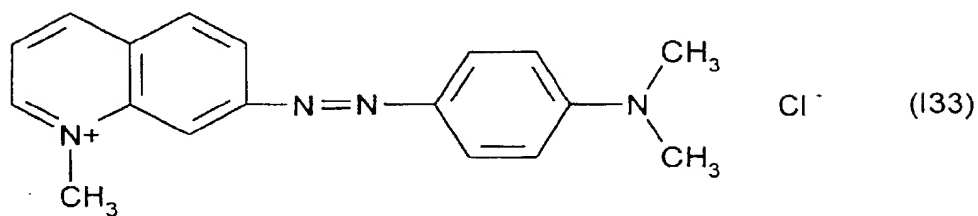
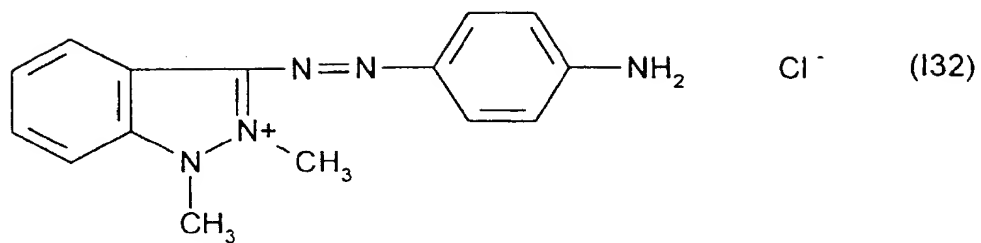


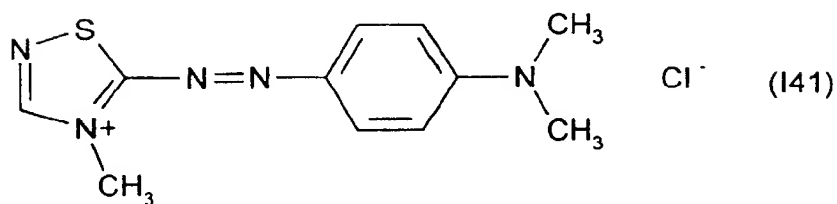
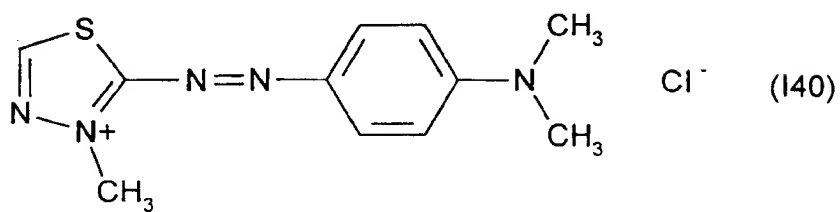
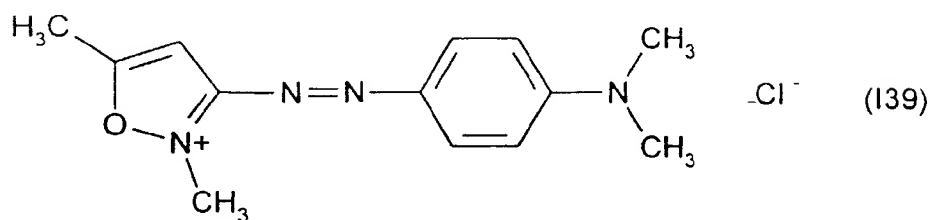
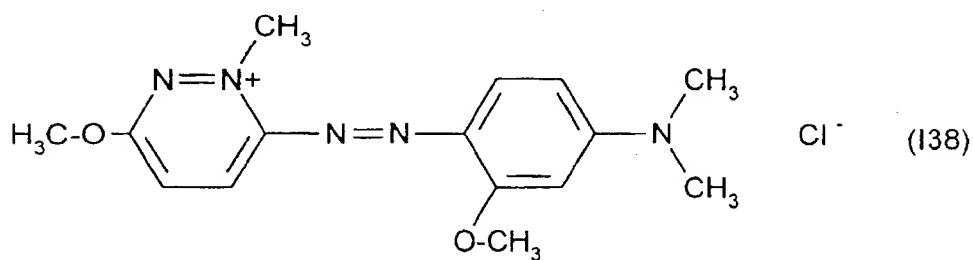
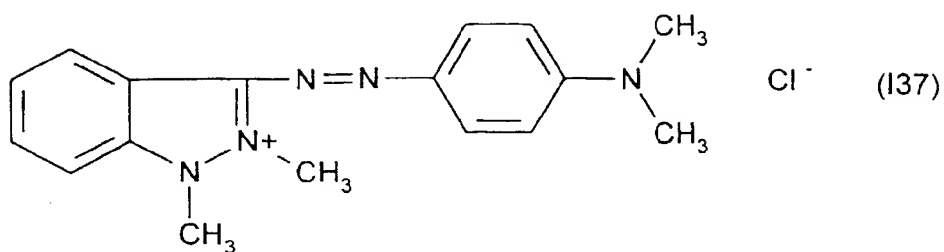


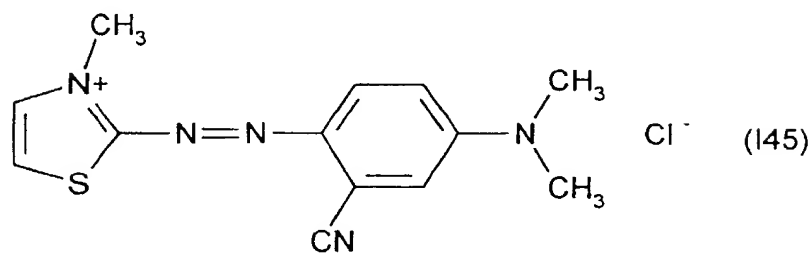
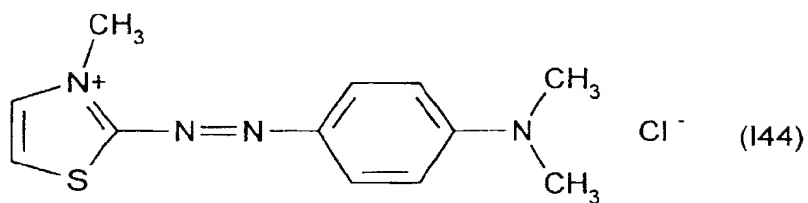
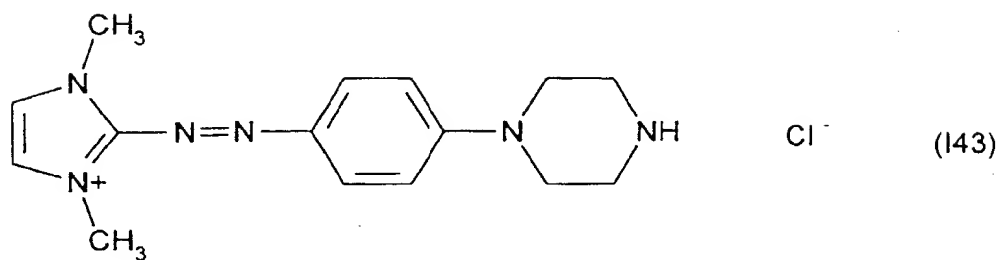
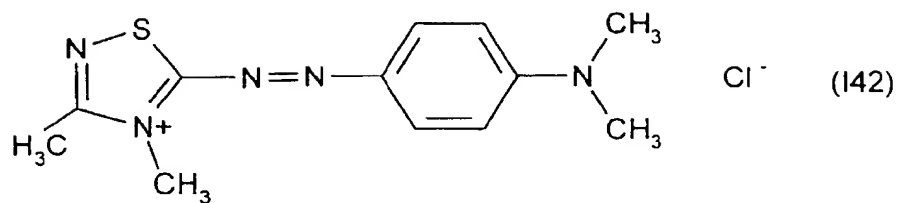


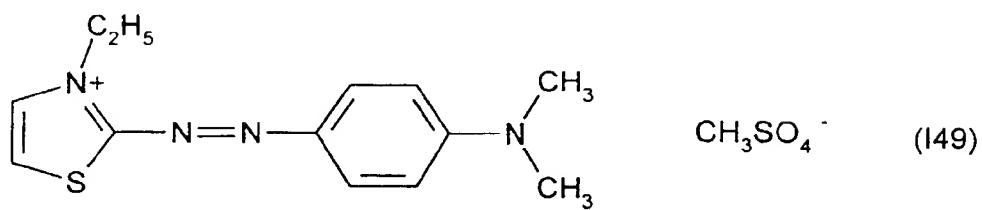
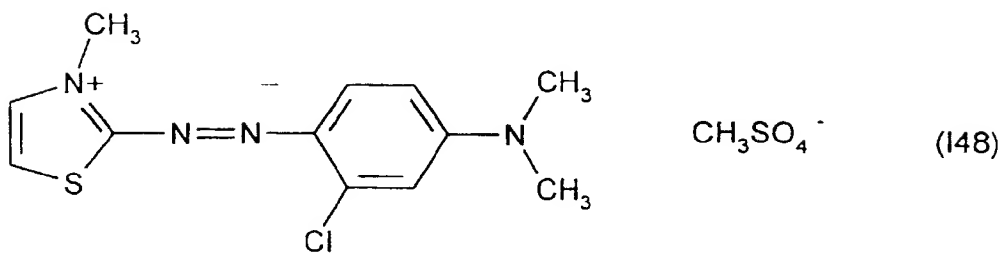
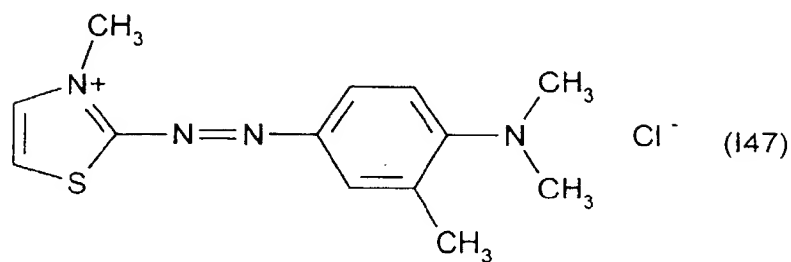
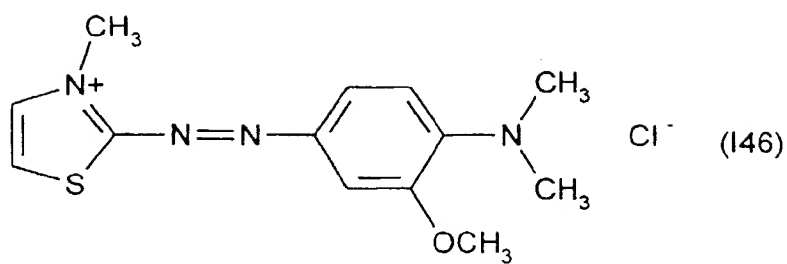


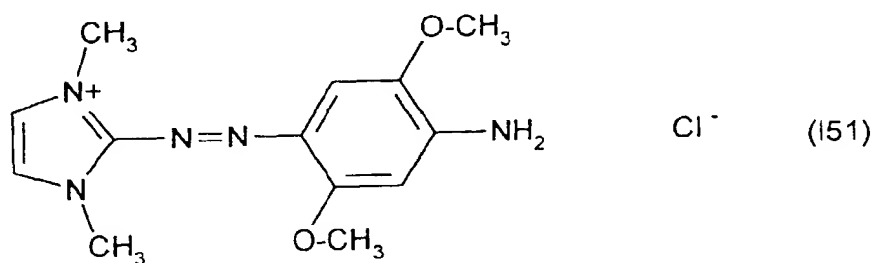
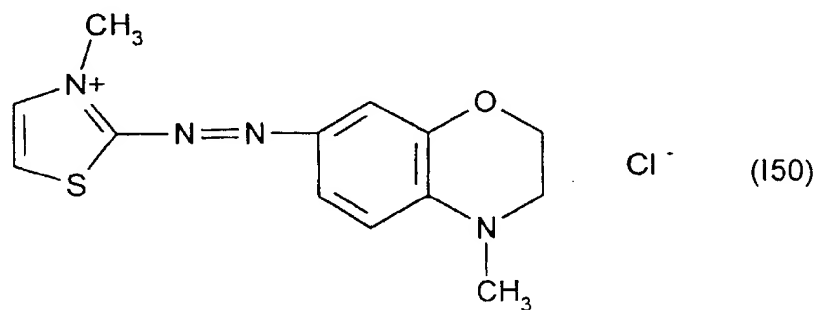




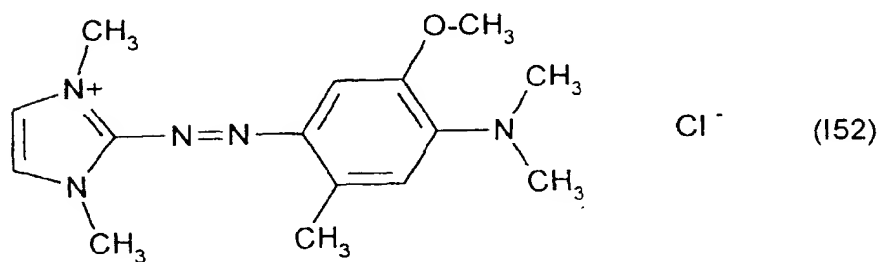






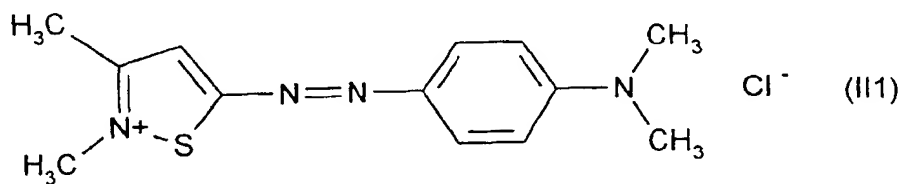


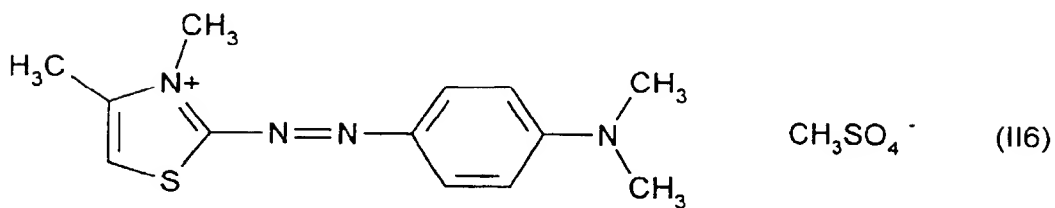
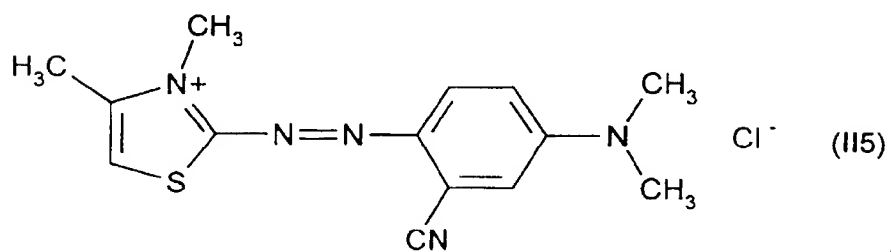
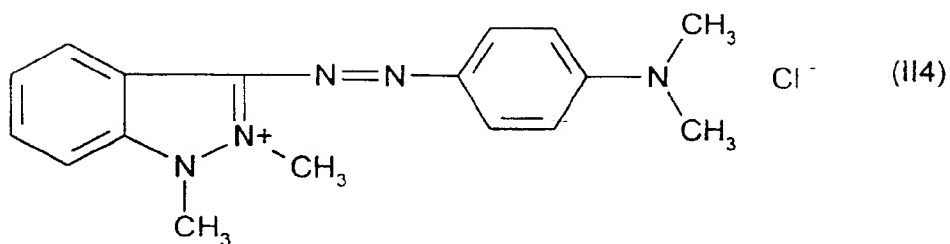
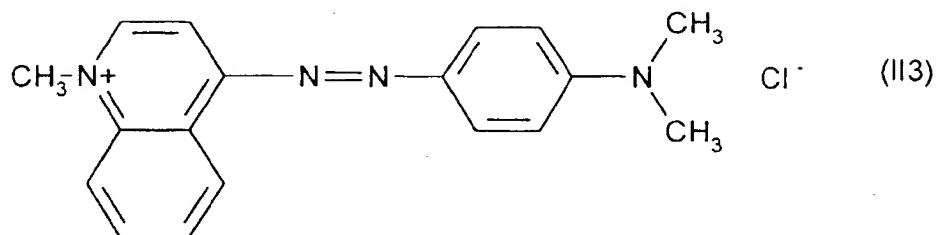
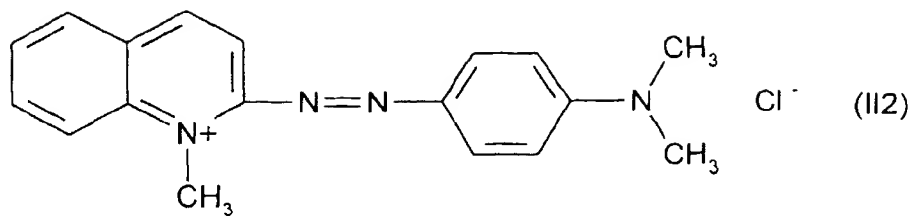
et

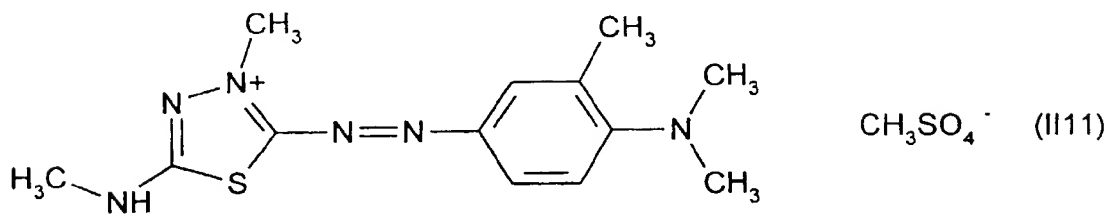
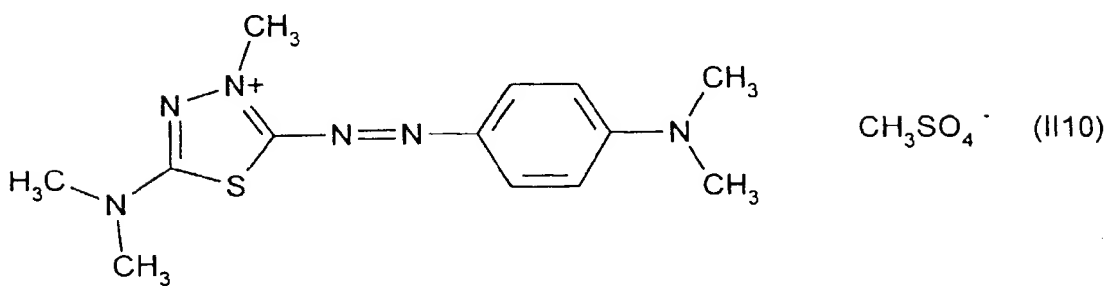
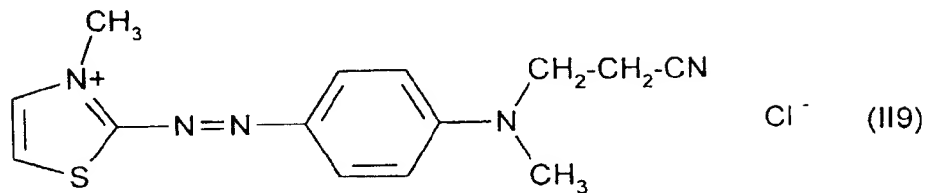
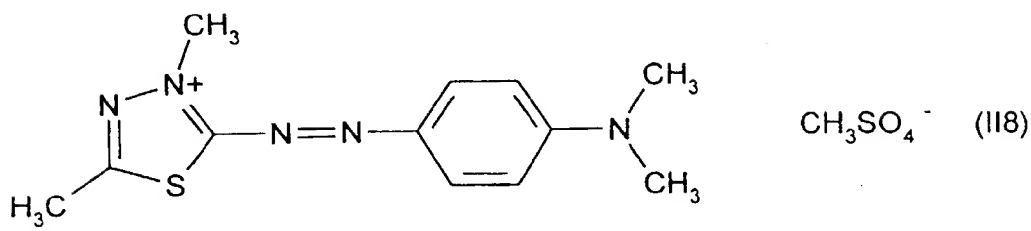
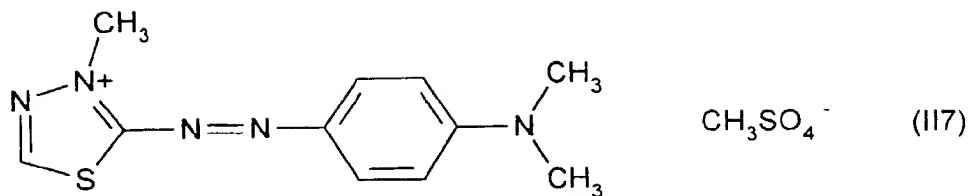


[0035] Parmi les composés de structures (I1) à (I52) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (I1), (I2), (I14) et (I31).

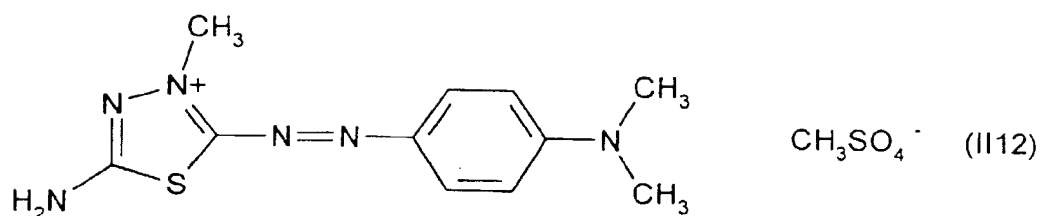
[0036] Parmi les colorants directs basiques de formule (II), on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (II1) à (II12) suivantes :



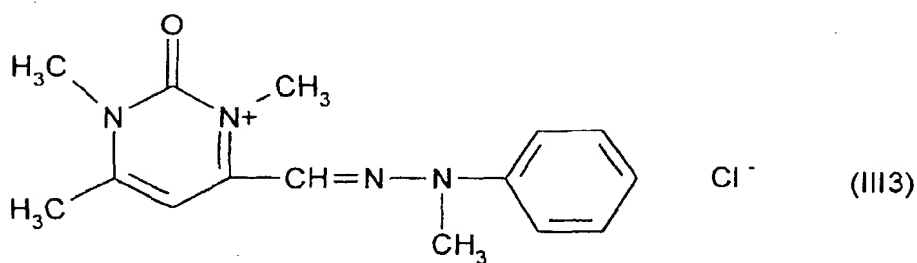
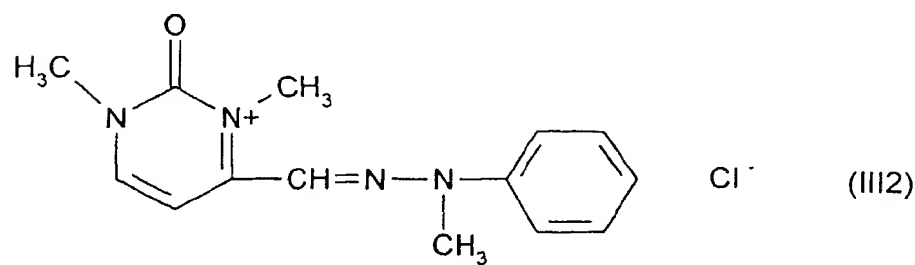
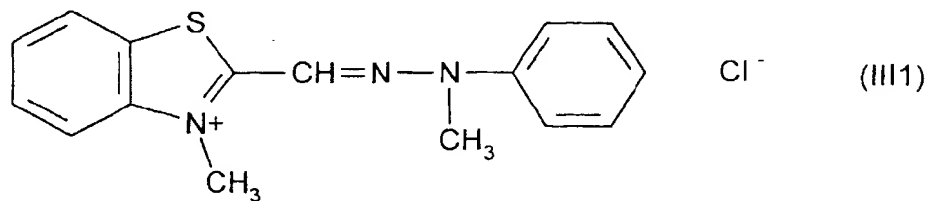


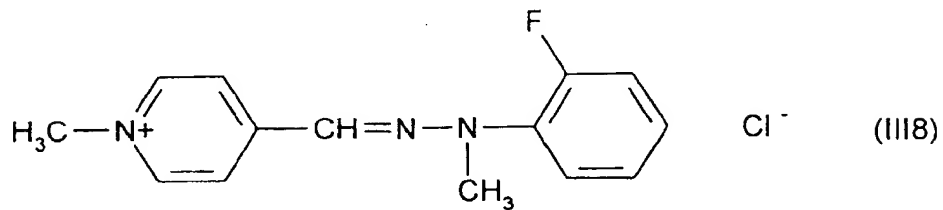
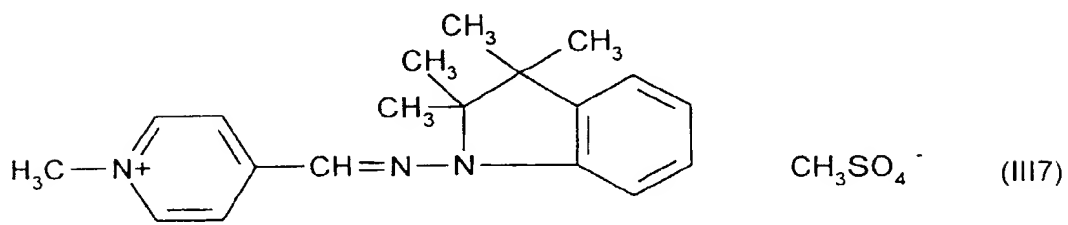
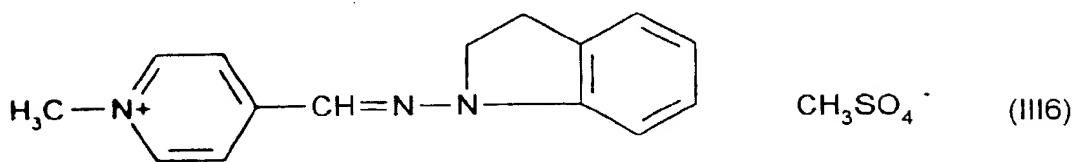
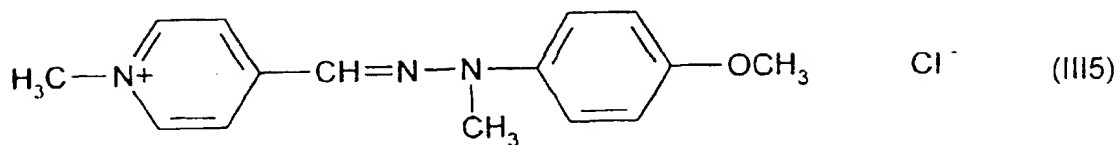
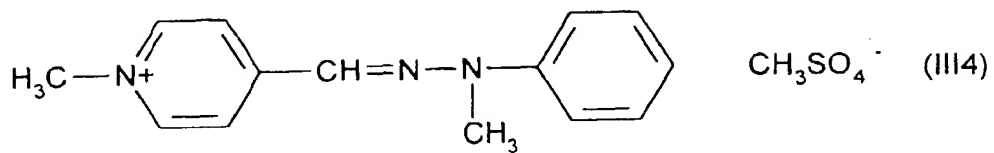


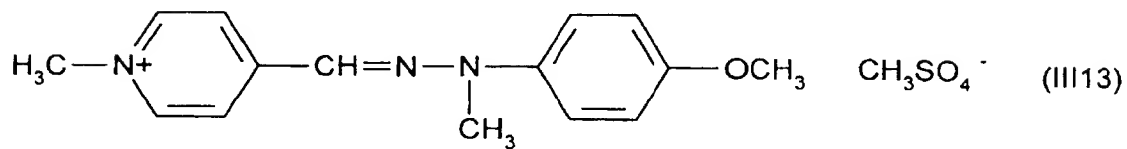
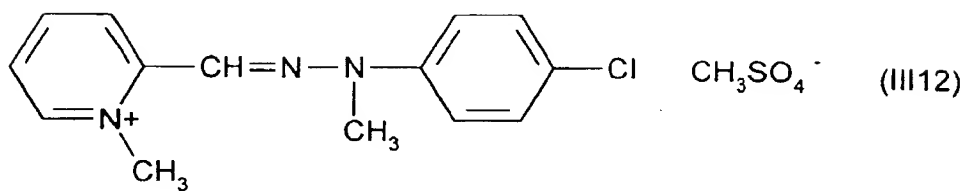
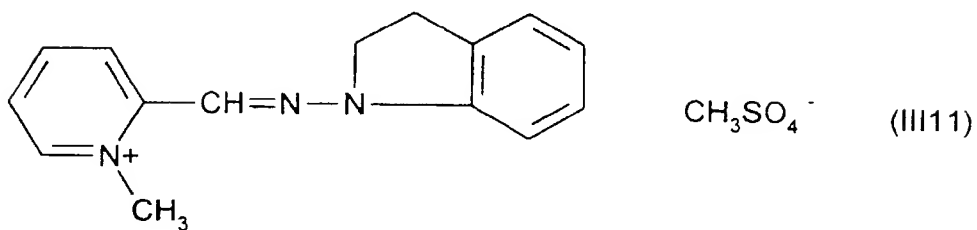
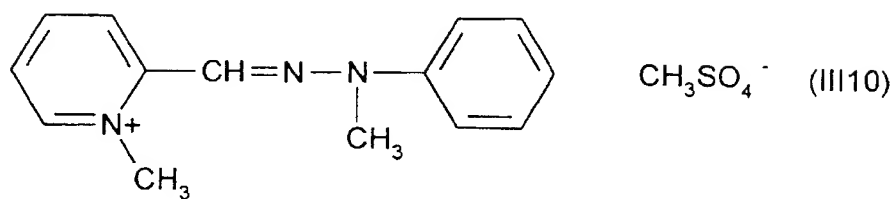
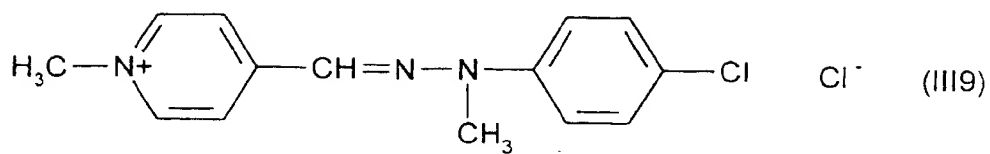
et

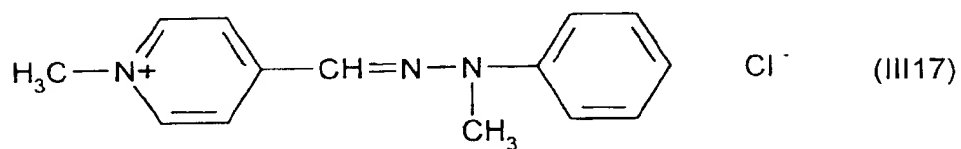
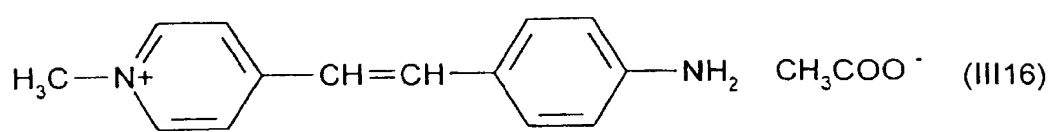
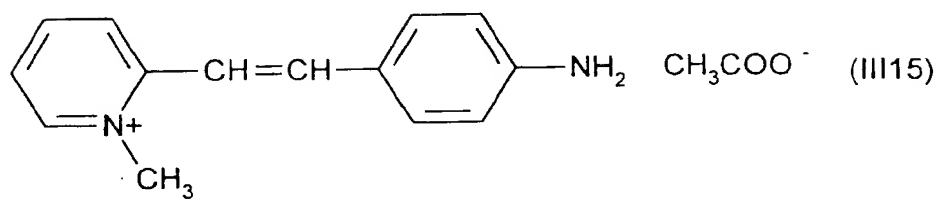
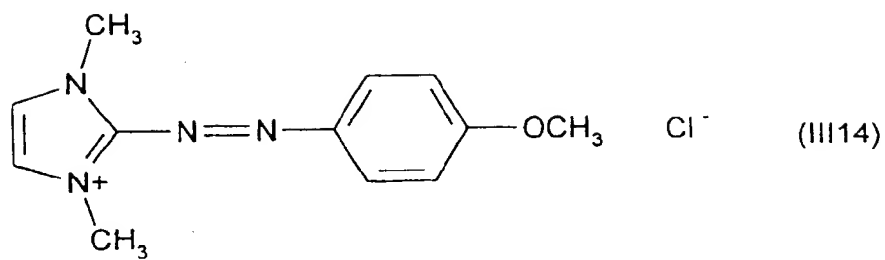


15 [0037] Parmi les colorants directs basiques de formule (III), on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (III1) à (III18) suivantes :

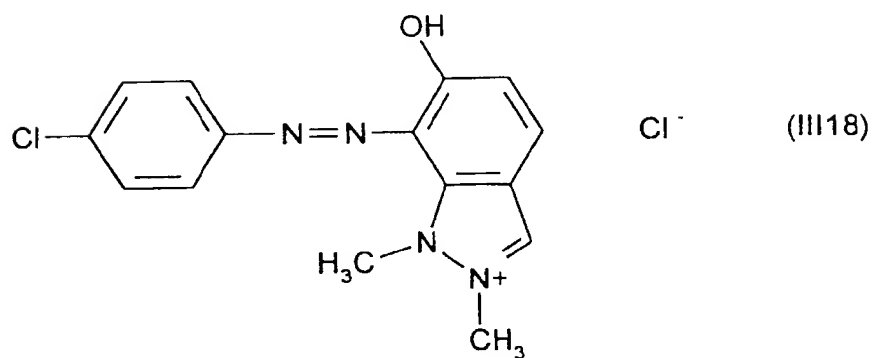






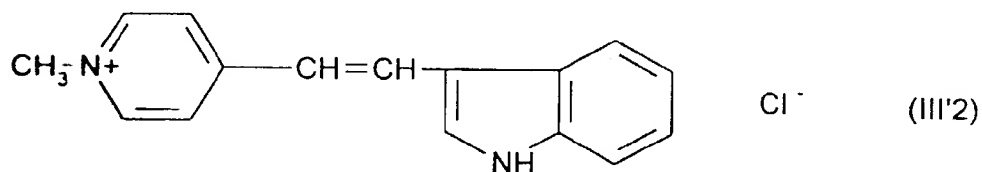
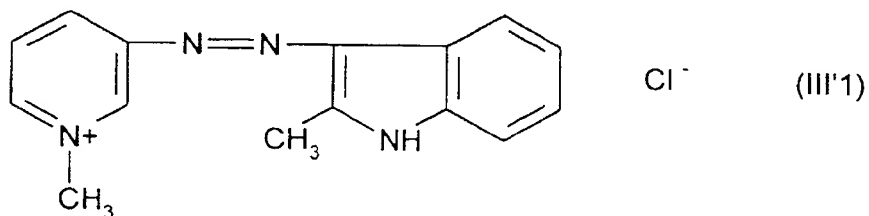


et

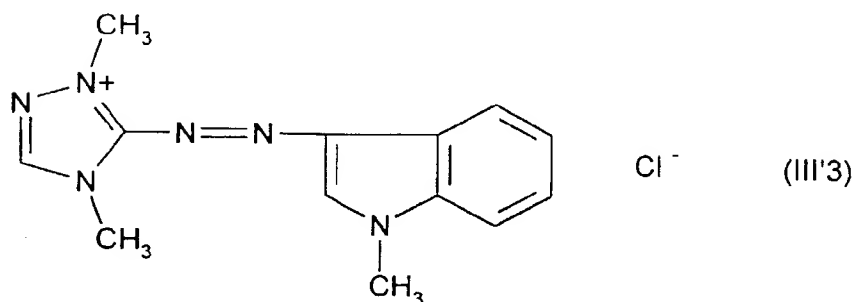


[0038] Parmi les composés particuliers de structures (III1) à (III18) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (III4), (III5) et (III13).

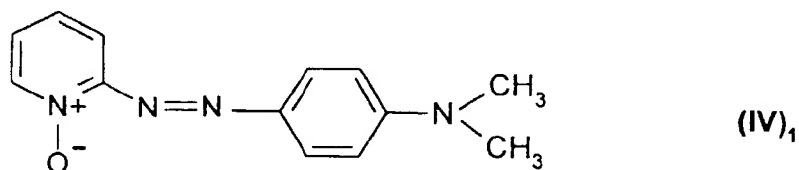
[0039] Parmi les colorants directs basiques de formule (III'), on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (III'1) à (III'3) suivantes :

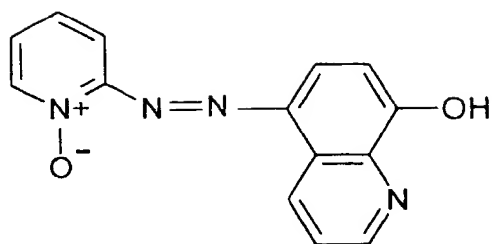


et

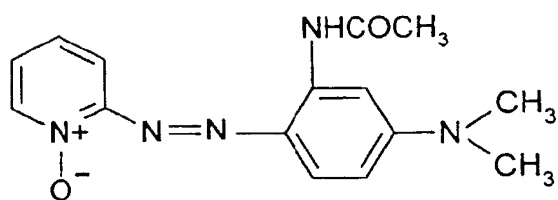


[0040] Parmi les colorants directs cationiques de formule (IV) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut citer plus particulièrement les composés de structures (IV)₁ à (IV)₇₇ suivantes :

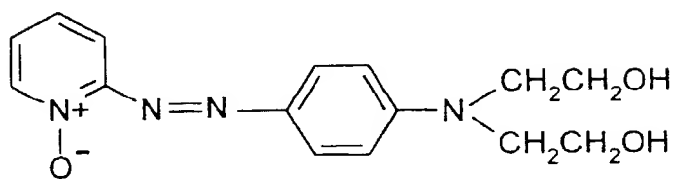




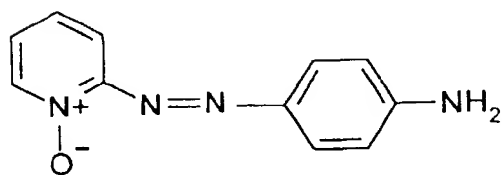
(IV)₂



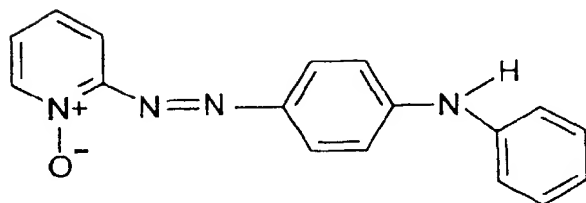
(IV)₃



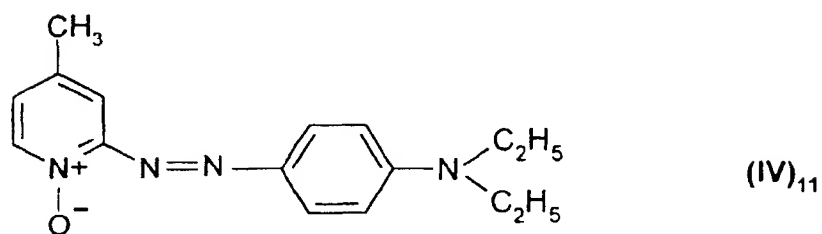
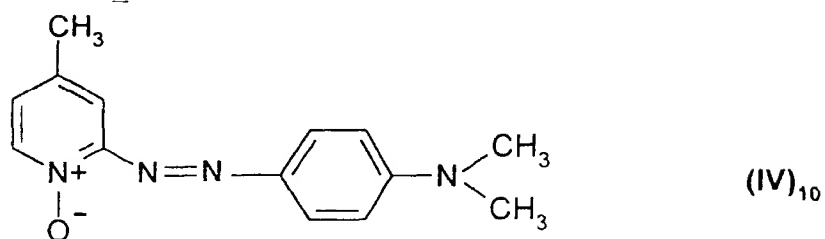
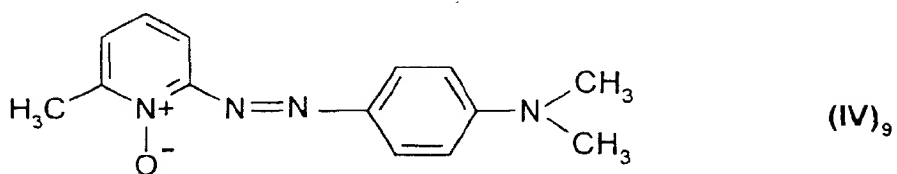
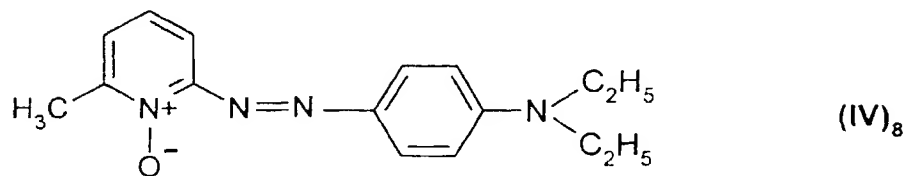
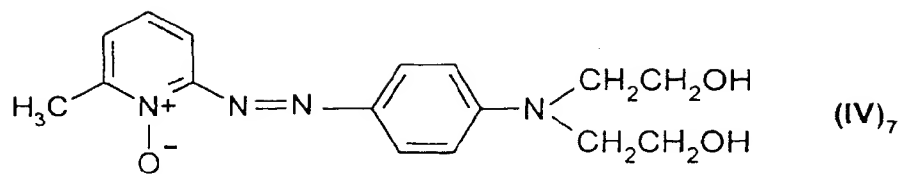
(IV)₄

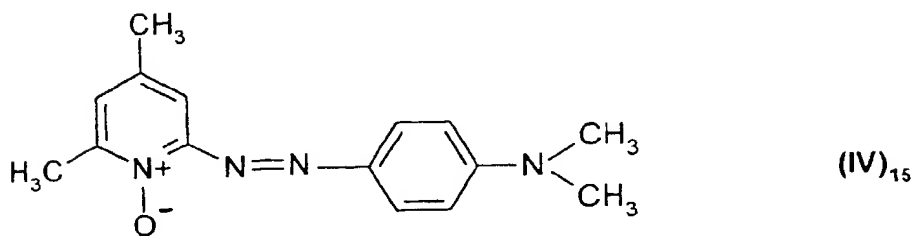
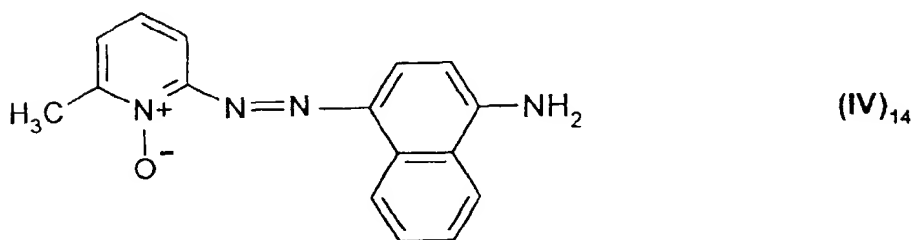
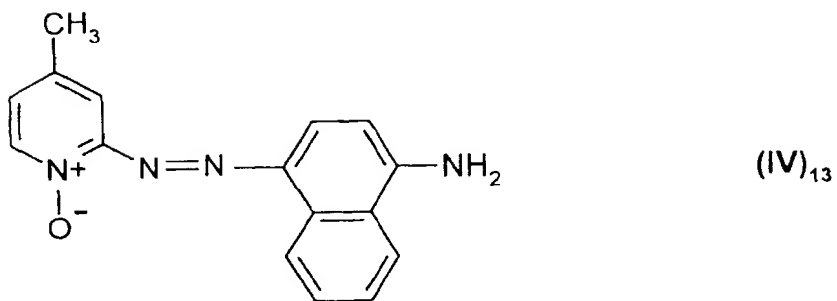
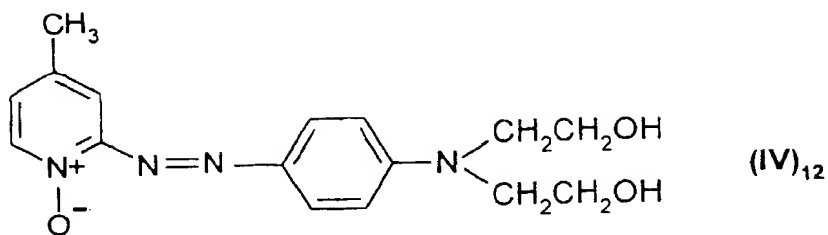


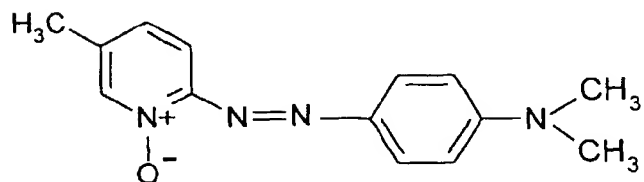
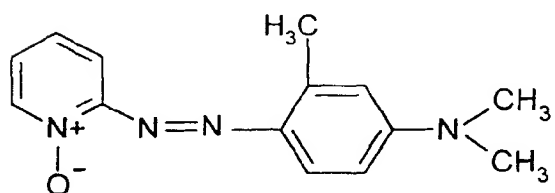
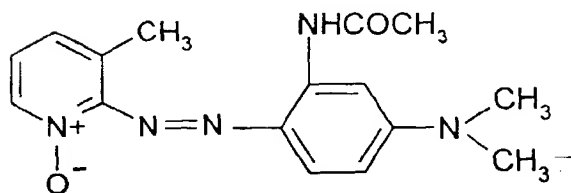
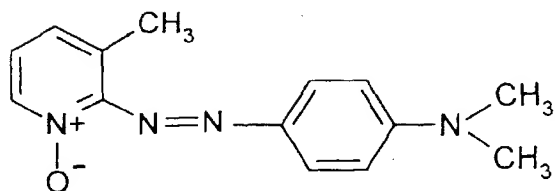
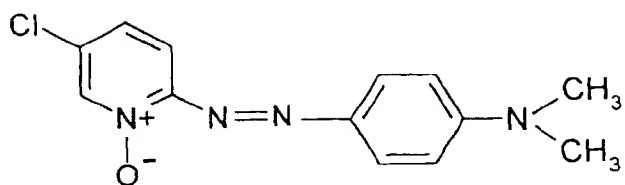
(IV)₅



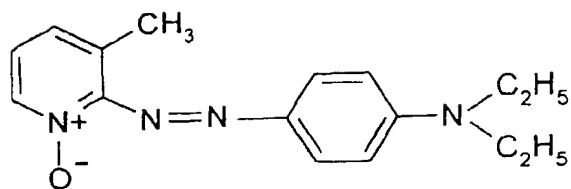
(IV)₆





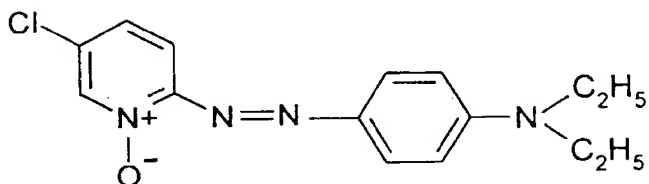


5



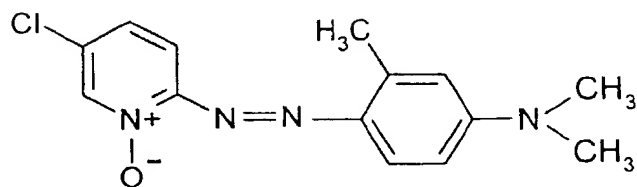
(IV)₂₁

10



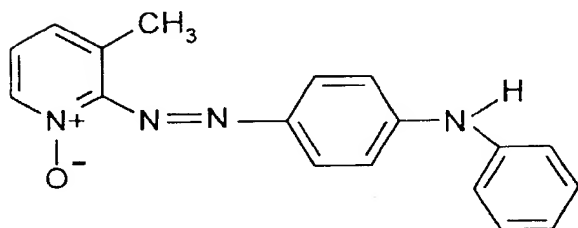
(IV)₂₂

20



(IV)₂₃

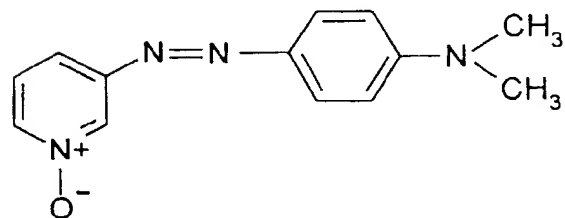
30



(IV)₂₄

40

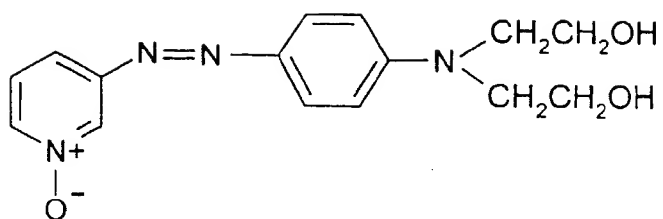
45



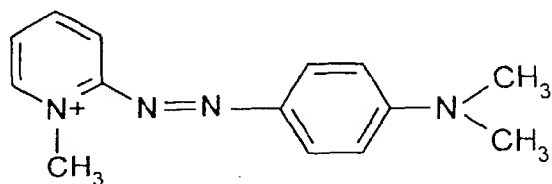
(IV)₂₅

50

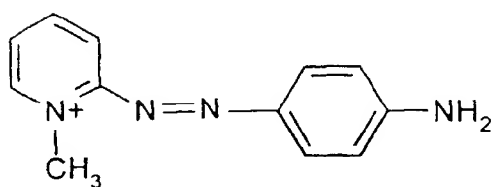
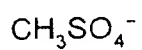
55



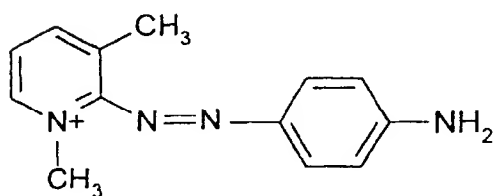
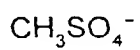
(IV)₂₆



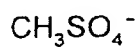
(IV)₂₇

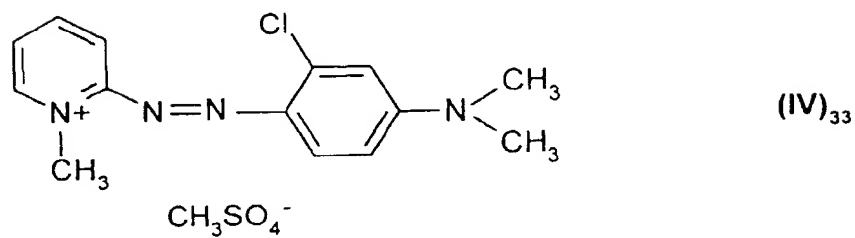
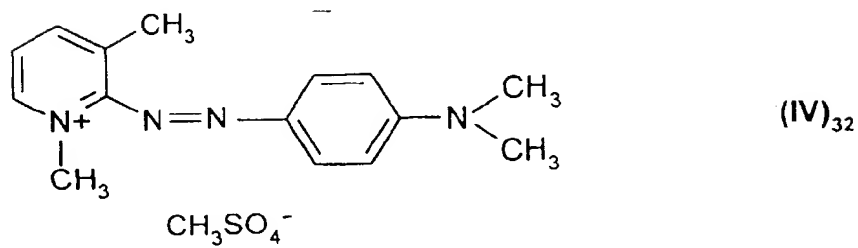
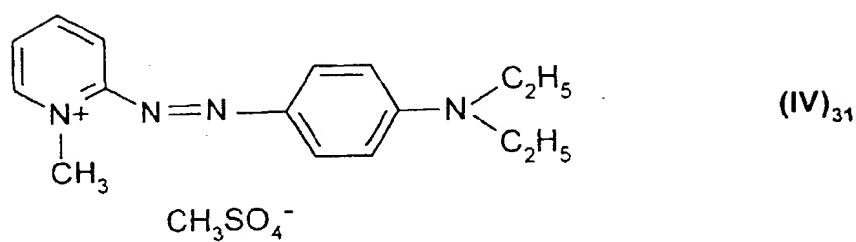
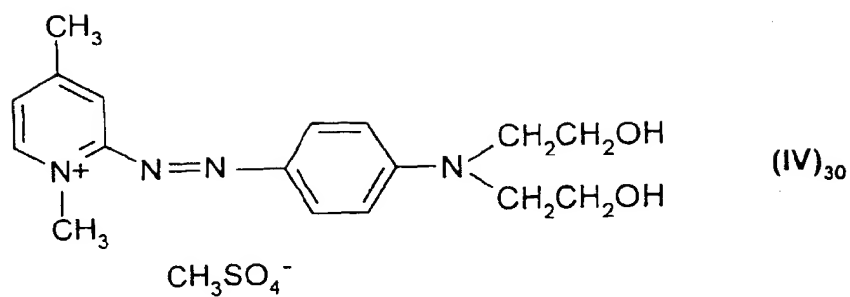


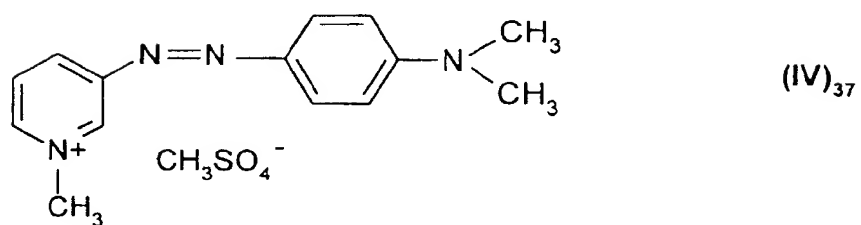
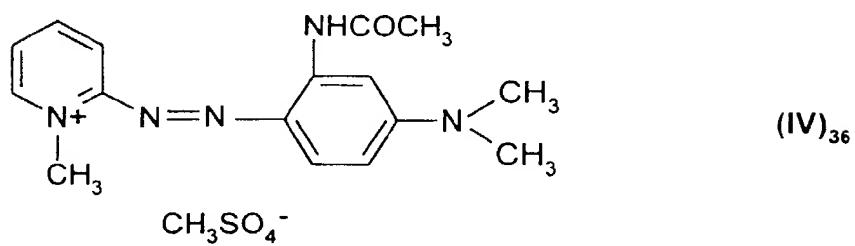
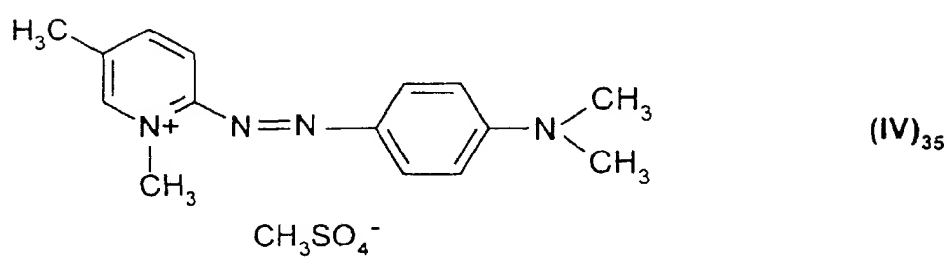
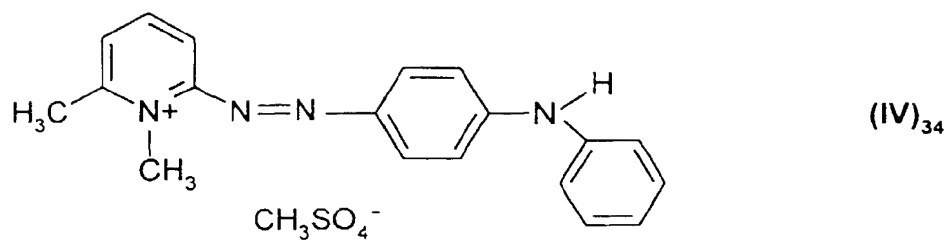
(IV)₂₈

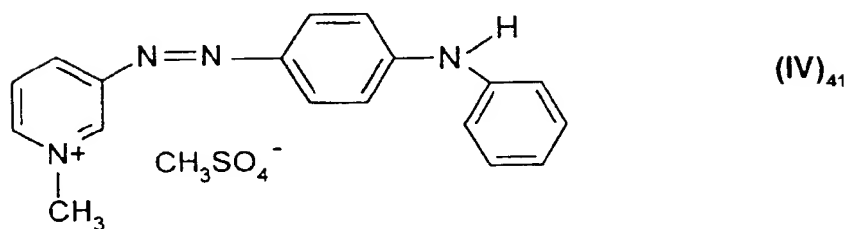
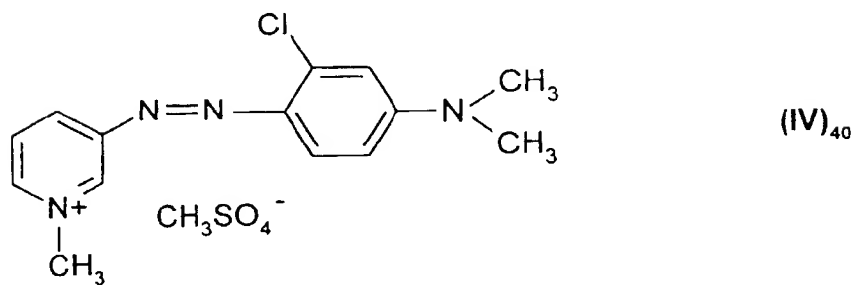
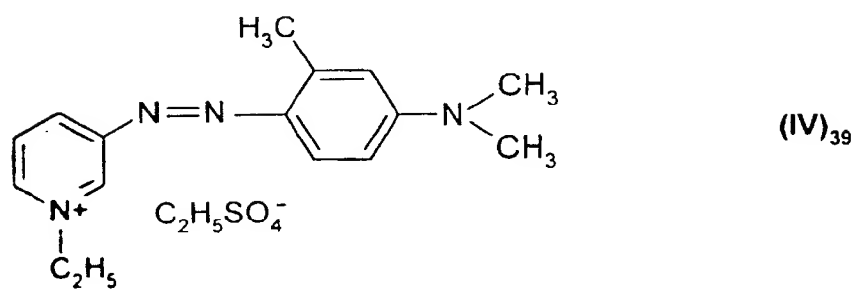
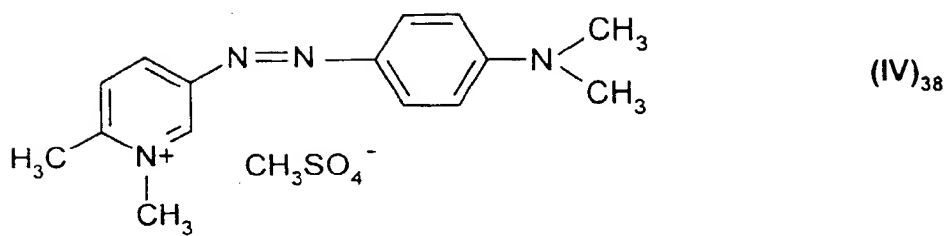


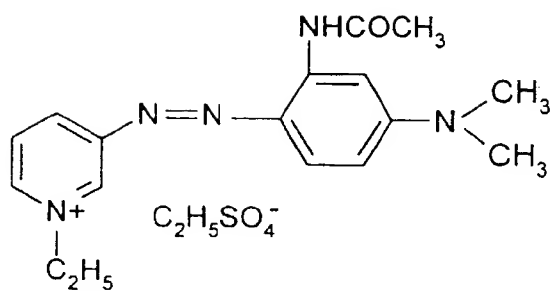
(IV)₂₉



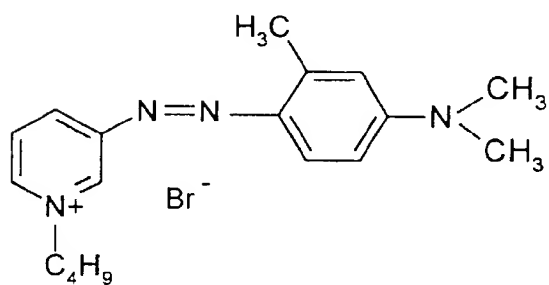




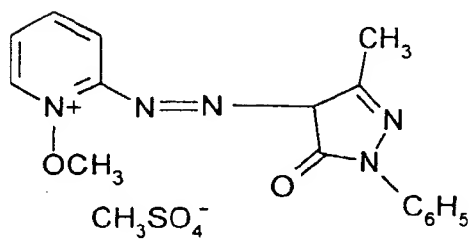




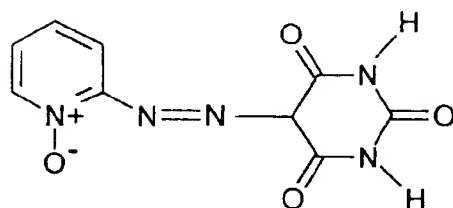
(IV)₄₂



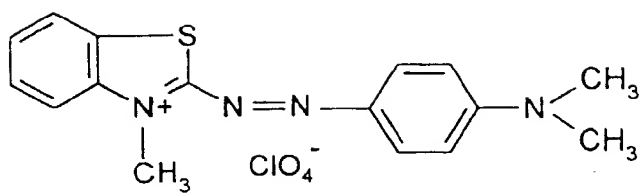
(IV)₄₃



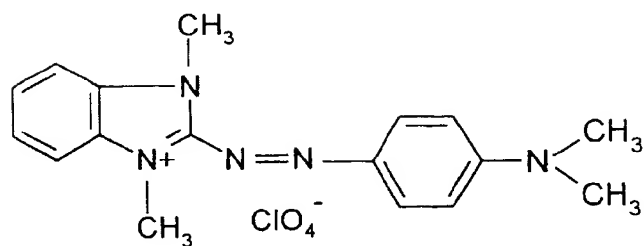
(IV)₄₄



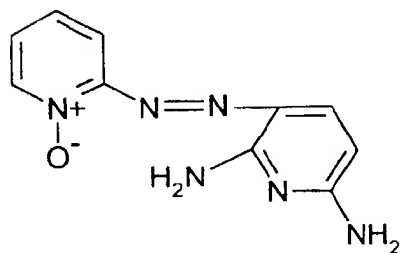
(IV)₄₅



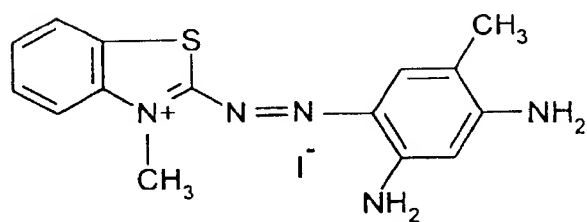
(IV)₄₆



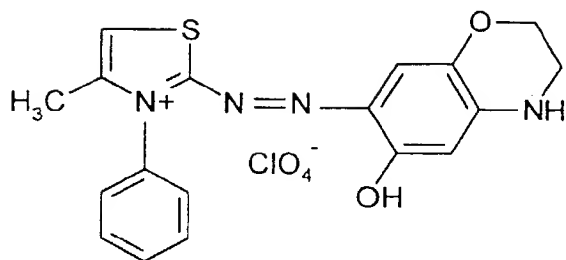
(IV)₄₇



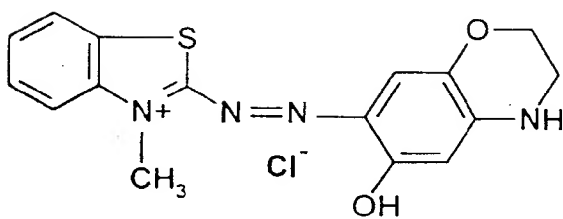
(IV)₄₈



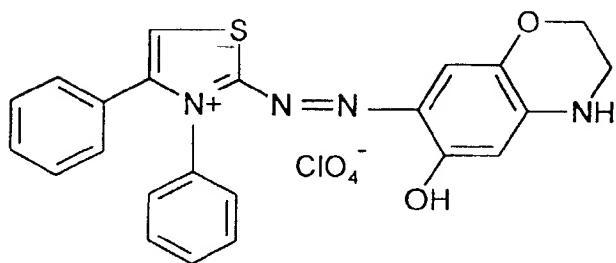
(IV)₄₉



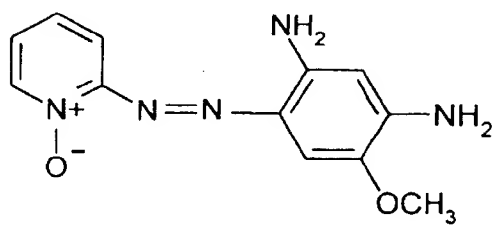
(IV)₅₀



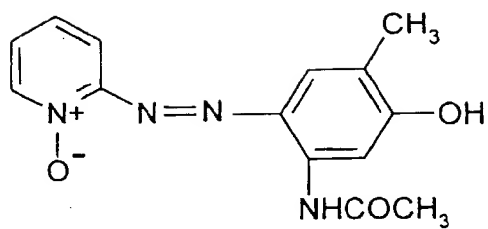
(IV)₅₁



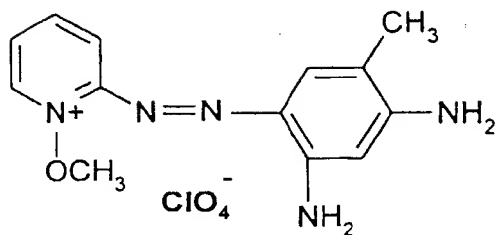
(IV)₅₂



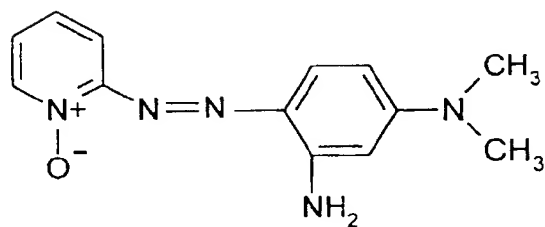
(IV)₅₃



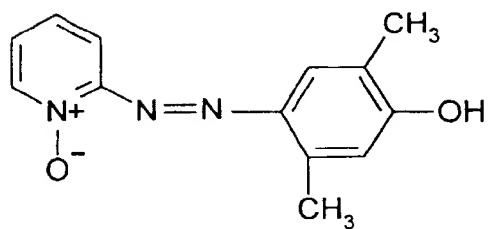
(IV)₅₄



(IV)₅₅



(IV)₅₆



(IV)₅₇

5

10

15

20

25

30

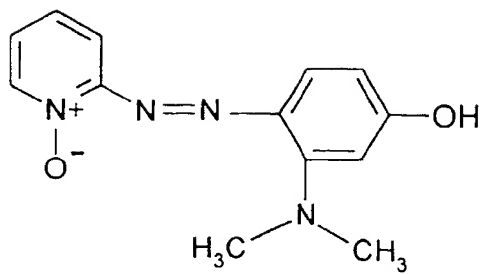
35

40

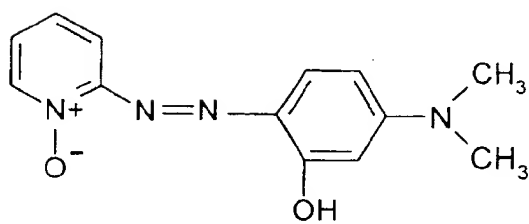
45

50

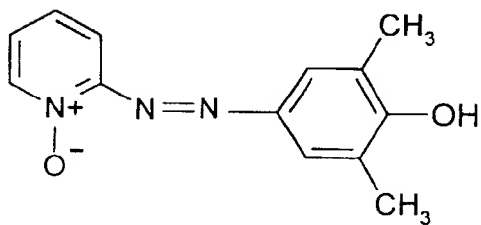
55



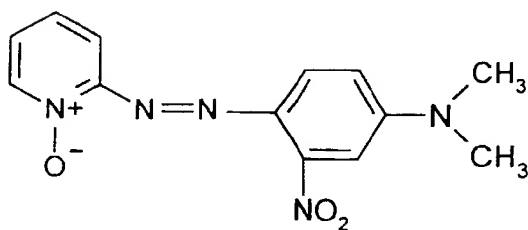
(IV)₅₈



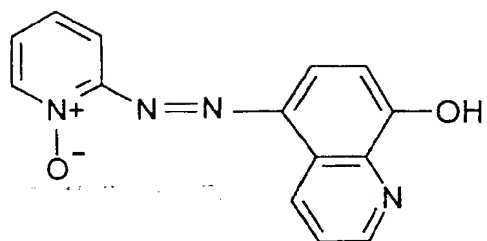
(IV)₅₉



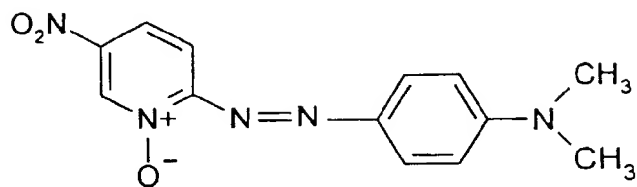
(IV)₆₀



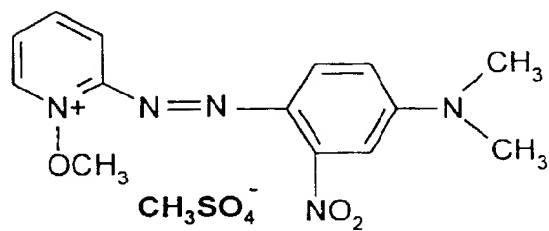
(IV)₆₁



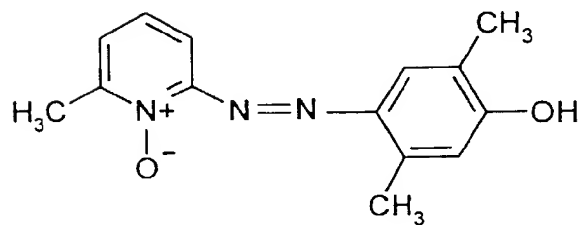
(IV)₆₂



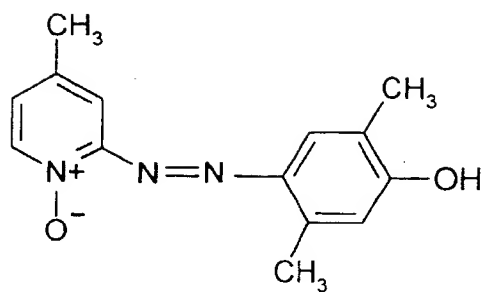
(IV)₆₃



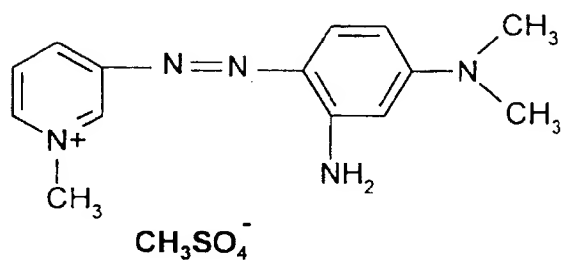
(IV)₆₄



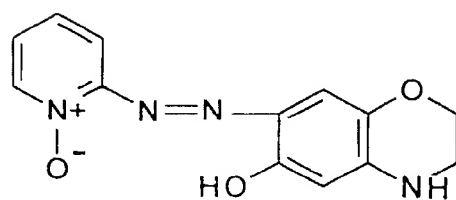
(IV)₆₅



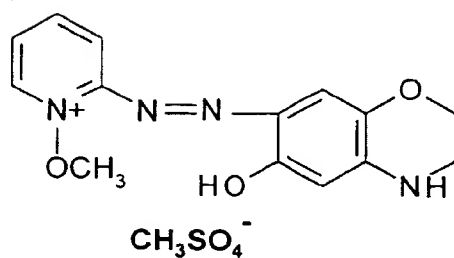
(IV)₆₆



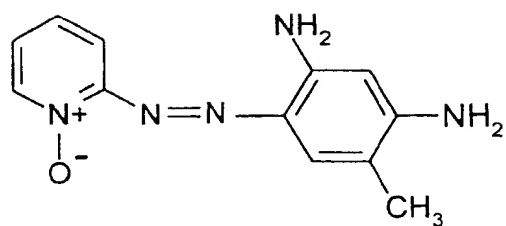
(IV)₆₇



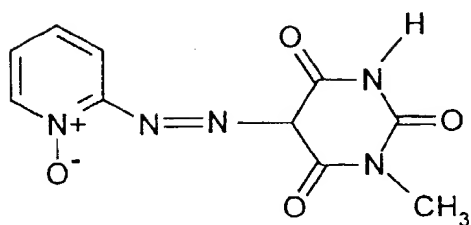
(IV)₆₈



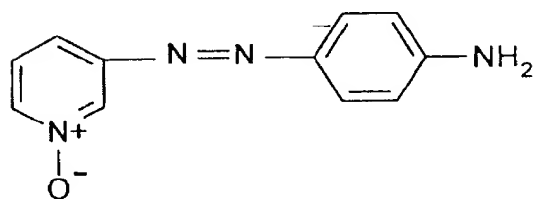
(IV)₆₉



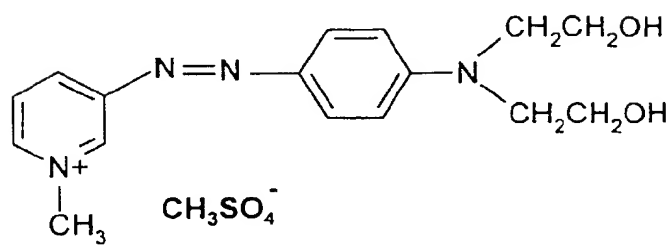
(IV)₇₀



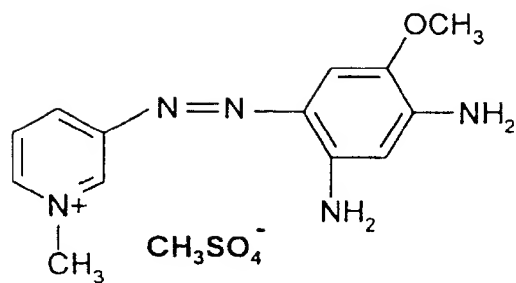
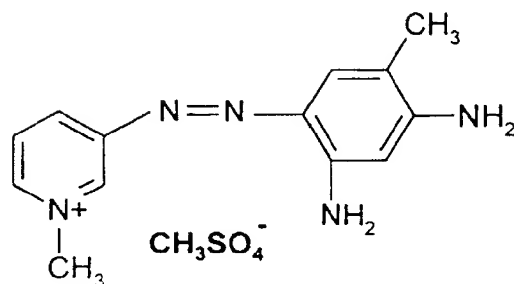
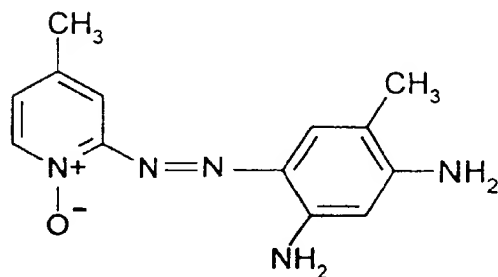
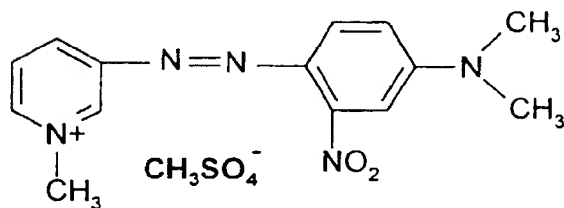
(IV)₇₁



(IV)₇₂



(IV)₇₃

(IV)₇₄(IV)₇₅(IV)₇₆(IV)₇₇

[0041] Le milieu aqueux de la composition tinctoriale est constitué uniquement par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un adjuvant cosmétique choisi parmi les divers adjuvants habituellement utilisés pour la teinture des fibres kératiniques tels que des solvants, des agents tensio-actifs, des polymères, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

[0042] Selon l'invention, l'eau représente de préférence de 20 à 95 % en poids du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 40 à 90 % en poids de ce poids.

[0043] Selon le procédé de l'invention, la composition tinctoriale peut être prête à l'emploi ou préparée au moment de l'emploi par mélange d'au moins une composition pulvérulente (P) contenant au moins un colorant direct basique et d'au moins une composition aqueuse (A).

[0044] La composition aqueuse (A) peut être constituée uniquement d'eau ou d'un mélange d'eau et d'un ou plusieurs adjuvants cosmétiques tels que ceux cités précédemment.

[0045] Dans la composition pulvérulente (P), le ou les colorants directs basiques peuvent constituer à eux seuls toute la composition pulvérulente, ou être dispersés au sein d'un excipient, en poudre, de nature organique et/ou de nature minérale. Cette poudre présente de préférence une taille de particules inférieure à 350 µm.

[0046] L'excipient organique peut être d'origine synthétique ou végétale et choisi notamment parmi les polymères synthétiques réticulés ou non réticulés, les polysaccharides comme les celluloses et les amidons modifiés ou non ainsi que les produits naturels les renfermant tels que la sciure de bois, ou les gommages végétales (guar, caroube, xanthane, etc...).

[0047] L'excipient minéral peut être constitué par des oxydes métalliques tels que les oxydes de titane, les oxydes d'aluminium, le kaolin, le talc, les silicates, le mica et les silices.

Un excipient avantageusement préféré est constitué par de la sciure de bois telle que la sciure d'Epicéa.

[0048] Les produits insolubles dans l'eau pouvant constituer cet excipient minéral ou organique peuvent également être présents dans la composition tinctoriale à titre d'agent d'adsorption du ou des colorants directs basiques.

[0049] La composition pulvérulente (P), peut encore contenir des liants ou produits d'enrobage dans une quantité ne dépassant pas de préférence 3% en poids environ du poids total de ladite composition pulvérulente.

[0050] Ces liants sont de préférence des huiles ou corps gras liquides d'origine minérale, synthétique, animale ou végétale.

[0051] La composition pulvérulente, peut éventuellement encore contenir d'autres adjuvants, à l'état de poudre, en particulier des tensio-actifs de toute nature, des agents de conditionnement du cheveu.

[0052] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention, ou à la composition pulvérulente ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0053] Selon l'invention, la composition tinctoriale utilisée lors de la deuxième étape du procédé est appliquée sur les fibres kératiniques pendant le temps de pause nécessaire à l'obtention de la coloration dans l'intensité désirée qui est compris en général entre 2 et 45 minutes et encore plus particulièrement entre 3 et 10 minutes.

[0054] Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

EXEMPLES 1 à 3

[0055] On a préparé les différentes compositions suivantes :

Composition oxydante : (commune aux exemples 1, 2 et 3)

[0056] Au moment de l'emploi, on a mélangé :

- 48 g d'une composition oxydante en poudre contenant :
 - 70 % en poids d'un mélange de persulfates de sodium et de potassium
 - 12 % en poids de métasilicate de sodium et
 - 7 % de chlorure d'ammonium
- 30 ml d'une crème contenant des tensio-actifs nonioniques et 12 g d'ammoniaque à 20 % de NH₃
- et 30 ml de lait oxydant présentant un pH de 2,0 et titrant 40 volumes (12 % en poids) en peroxyde d'hydrogène.

Compositions tinctoriales :

[0057] Au moment de l'emploi, on a mélangé :

• 60 g d'une composition aqueuse (A) constituée par :

- Alcool cétylstéarylique 7 g
- Ethanol 2 g
- Diéthanolamide d'acides de coprah étété, vendu sous la dénomination COMPERLAN KD par la société HEN-KEL 3 g
- Cocoyl amidoéthyl amine N-hydroxyéthyl N-propionate de sodium 6 g M.A.
- Conservateurs et parfums q.s.
- Eau déminéralisée 100 g

*: M.A. Matière Active

• 40g d'eau, et

• 3,5 g d'une composition pulvérulente (P) constituée par (teneurs en grammes) :

Exemple	1	2	3
Chlorhydrate de 1-(γ-aminopropyl)amino anthraquinone (Colorant direct basique)	13	-	-
Basic Red 76 (Colorant direct basique)	-	45,7	-
Basic Red 51 (Colorant direct basique)	-	-	3
Huile de vaseline	3	3	3
Sciure d'Epicéa broyée qsp	100 g	100 g	100 g

[0058] La composition oxydante décolorante a été appliquée sur trois mèches de cheveux châtons foncés pendant 40 minutes à température ambiante. Les mèches de cheveux ont été décolorées de 6 tons, en blond très clair.

[0059] Après cette première étape de décoloration, les mèches de cheveux ont été rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau puis séchées.

[0060] On a ensuite appliqué sur chacune des mèches de cheveux ainsi décolorées, chacune des compositions tinctoriales décrites ci-dessus, pendant 5 minutes.

[0061] Après rinçage et séchage, les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-après :

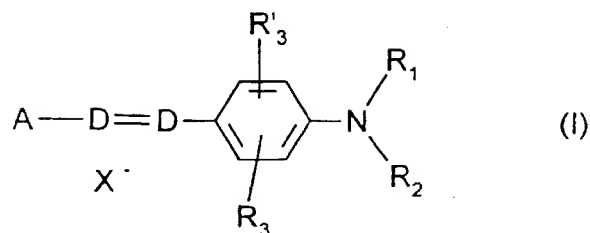
EXEMPLE	NUANCE OBTENUE
1	Fuchsia intense
2	Rouge cuivré intense
3	Fuchsia intense

Revendications

1. Procédé de teinture directe en deux étapes des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que dans une première étape, on procède à une décoloration des fibres kératiniques, puis dans une deuxième étape, on applique sur les fibres kératiniques une composition tinctoriale contenant, dans un milieu aqueux, au moins un colorant direct basique partiellement dissous, ladite composition tinctoriale étant prête à l'emploi ou résultant du mélange extemporané d'au moins une composition pulvérulente (P) contenant au moins un colorant direct basique et d'une composition aqueuse (A).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le ou les colorants directs basiques sont en sursaturation.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le ou les colorants directs basiques sont partiellement ou totalement adsorbés sur ou enrobés par une charge minérale ou organique insoluble présente dans la composition tinctoriale.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la première étape est une étape de décoloration conduisant à une nuance présentant un hauteur de ton supérieure ou égale à 6.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait l'étape de décoloration conduit à une nuance présentant une différence de couleur supérieure ou égale à 2 tons par rapport à la couleur des fibres avant la décoloration.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la décoloration est effectuée par application d'une composition oxydante contenant au moins un agent oxydant.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les polythionates, et leurs mélanges.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, caractérisé par le fait que la composition oxydante se présente sous forme liquide ou crémeuse, ladite composition oxydante étant prête à l'emploi ou résultant du mélange extemporané d'une ou plusieurs compositions aqueuses ou d'une ou plusieurs compositions aqueuses avec une ou plusieurs compositions pulvérulentes, l'agent oxydant étant présent dans la ou les compositions aqueuses et/ou dans la ou les compositions pulvérulentes.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé par le fait que la composition oxydante présente un pH compris entre 5 et 12.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la décoloration est effectuée par irradiation des fibres kératiniques à l'aide d'un rayonnement laser sous forme d'impulsions de puissance suffisante pour dégrader la mélanine contenue dans les fibres kératiniques.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le ou les colorants directs basiques sont choisis parmi les amino-anthraquinones basiques, les mono- ou di-azoïques basiques, les azométhines basiques, les naphtoquinones basiques, et les colorants basiques à mono-insaturations éthyléniques.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que les colorants sont choisis parmi le chlorure de [8-[(p-aminophényl)azol]-7-hydroxy-2-naphtyl]-triméthylammonium (également appelé Basic Brown 16 ou Arianor Mahogany 306002 dans le Color Index), l'association du chlorure de 3-[(4-amino-6-bromo-5,8-dihydro-1-hydroxy-8-imino-5-oxo-2-naphtyl)-amino]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium et du chlorure de 3-[(2,6-dibromo-5,8-dihydro-1-hydroxy-8-imino-5-oxo-3-naphtyl)-amino]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium (également dénommé Basic Blue 99 ou Arianor Steel Blue 306004 dans le Color Index), le chlorure de 7-hydroxy-8-[(2-méthoxyphényl)azo]-N,N,N-triméthyl-2-naphtalénaminium (également appelé le Basic Red 76 ou Arianor Madder Red dans le Color Index), le chlorure de [8-[(4-amino-2-nitrophényl)azo]-7-hydroxy-2-naphtyl]-triméthylammonium (également appelé Basic Red 118 dans le Color Index), l'association du chlorure de [8-[(4-amino-3-nitrophényl)azo]-7-hydroxy-2-naphtyl]-triméthylammonium et du chlorure de [8-[(4-amino-2-nitrophényl)azo]-7-hydroxy-2-naphtyl]-triméthylammonium (également appelé Brown 17 ou Arianor Sienna Brown 306001 dans le Color Index), le chlorure de 3-[(4,5-dihydro-3-méthyl-5-oxo-1-phényl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium (également appelé Basic Yellow 57 ou Arianor Straw Yellow 306005 dans le Color Index), le chlorhydrate de 1-(γ-aminopropyl)aminoanthraquinone, le méthylsulfate de 1-N-(méthyl morpholinium propyl)amino 4-hydroxy anthraquinone, et le Basic Orange 69 (dénomination du Color Index).
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que le ou les colorants directs basiques sont choisis parmi :

a) les composés de formule (I) suivante :



dans laquelle :

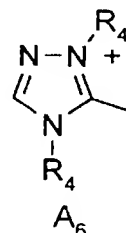
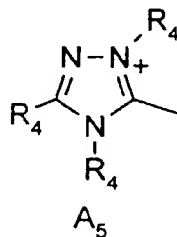
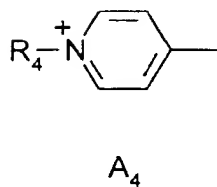
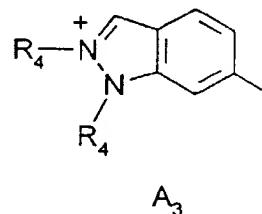
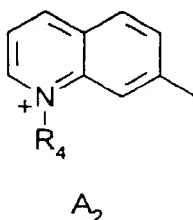
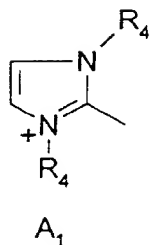
D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,

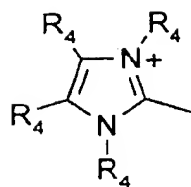
R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH₂ ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄ ; un radical 4'-aminophényle,

R₃ et R'₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alcoxy en C₁-C₄ ou acétyloxy,

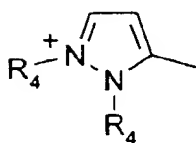
X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

A représente un groupement choisi par les structures A1 à A19 suivantes :

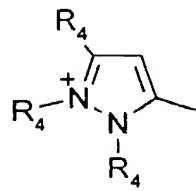




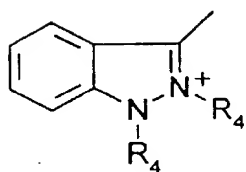
A₇



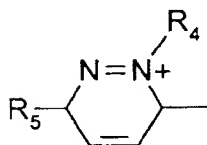
A₈



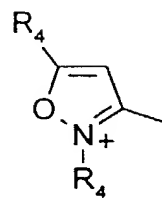
A₉



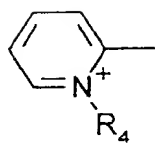
A₁₀



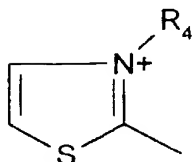
A₁₁



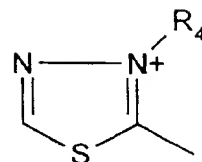
A₁₂



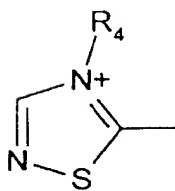
A₁₃



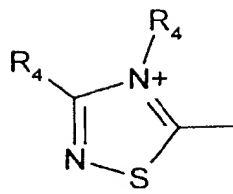
A₁₄



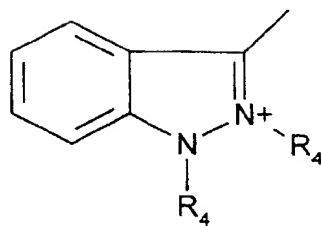
A₁₅



A₁₆

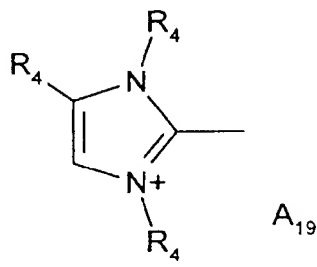


A₁₇



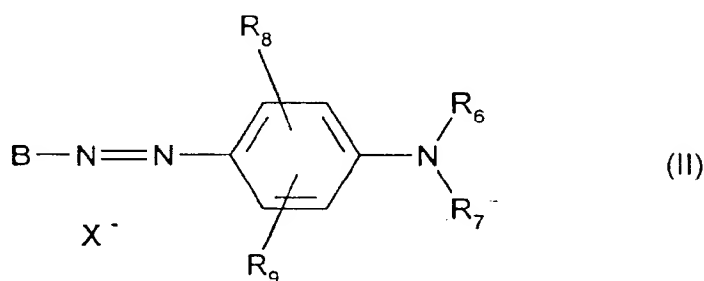
A₁₈

et



dans lesquelles R₄ représente un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un radical hydroxyle et R₅ représente un radical alcoxy en C₁-C₄, sous réserve que lorsque D représente -CH, que A représente A₄ ou A₁₃ et que R₃ est différent d'un radical alcoxy, alors R₁ et R₂ ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

b) les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle :

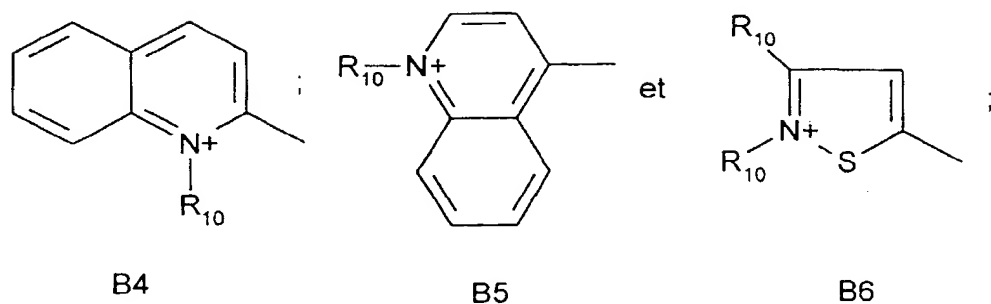
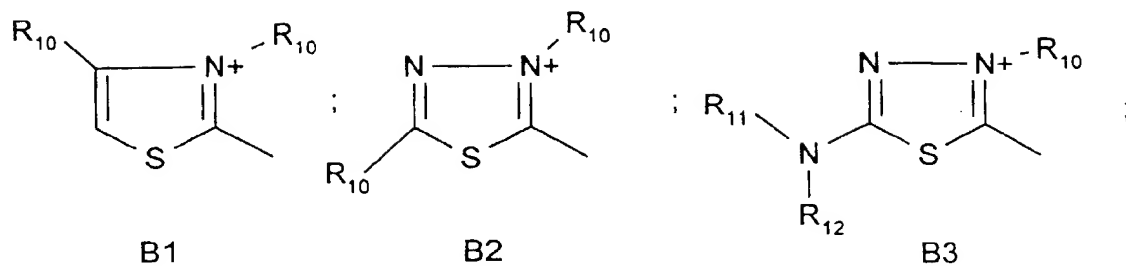
R₆ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

R₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec R₆ un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en C₁-C₄.

R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, un radical -CN,

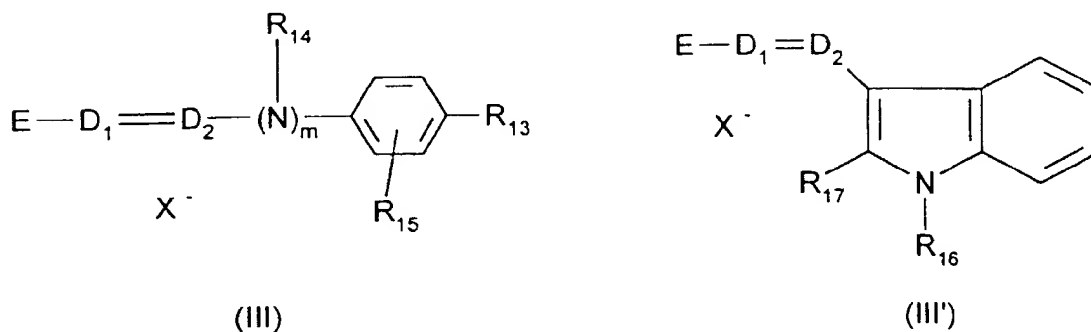
X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :



dans lesquelles R_{10} représente un radical alkyle en C_1-C_4 , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

c) les composés de formules (III) et (III') suivantes :



dans lesquelles :

R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C_1-C_4 , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ,

R_{15} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

R_{16} et R_{17} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

EP 0 920 856 A1

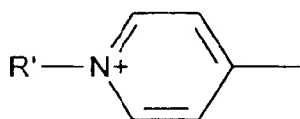
D_1 et D_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH,

$m = 0$ ou 1 ,

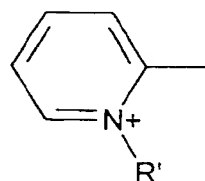
étant entendu que lorsque R_{13} représente un groupement amino non substitué, alors D_1 et D_2 représentent simultanément un groupement -CH et $m = 0$,

X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

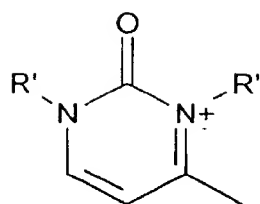
E représente un groupement choisi par les structures E1 à E8 suivantes :



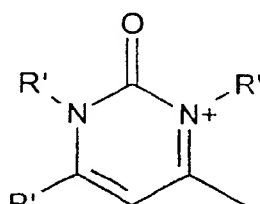
E1



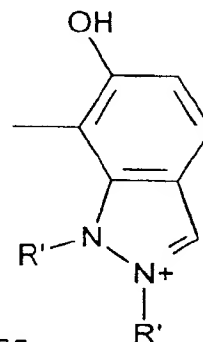
E2



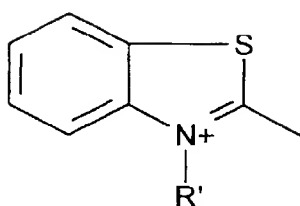
E3



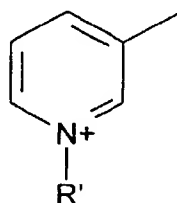
E4



E5

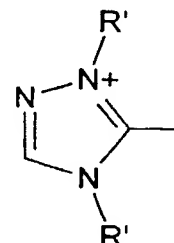


E6



E7

et

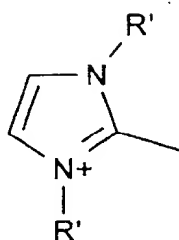


E8

dans lesquelles R' représente un radical alkyle en C_1 - C_4 ;

lorsque $m = 0$ et que D_1 représente un atome d'azote, alors E peut également désigner un groupement de structure E9 suivante :

E9



dans laquelle R' représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;

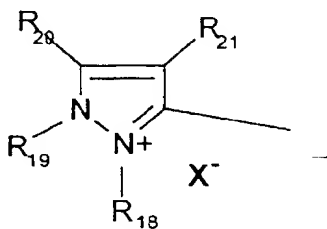
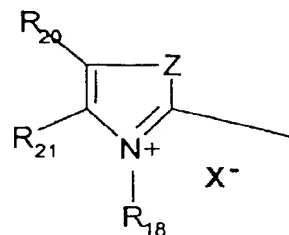
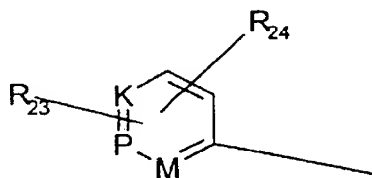
d) les composés de formule (IV) suivante :



(IV)

dans laquelle :

le symbole G représente un groupement choisi parmi les structures G₁ à G₃ suivantes :

G₁G₂G₃

structures G₁ à G₃ dans lesquelles,

R₁₈ désigne un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle pouvant être substitué par un radical alkyle en C₁-C₄ ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor ;

R₁₉ désigne un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical phényle ;

R₂₀ et R₂₁, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle, ou forment ensemble dans G₁ un cycle benzénique substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, ou NO₂, ou forment ensemble dans G₂ un cycle benzénique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, ou NO₂ ;

R₂₀ peut désigner en outre un atome d'hydrogène ;

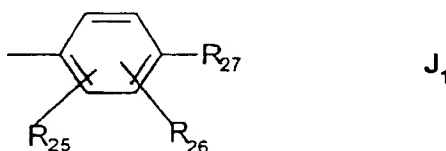
Z désigne un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement $-NR_{19}$;
 M représente un groupement $-CH$, $-CR$ (R désignant alkyle en C_1-C_4), ou $-NR_{22}(X^*)_r$;
 K représente un groupement $-CH$, $-CR$ (R désignant alkyle en C_1-C_4), ou $-NR_{22}(X^*)_r$;
 P représente un groupement $-CH$, $-CR$ (R désignant alkyle en C_1-C_4), ou $-NR_{22}(X^*)_r$; r désigne zéro ou 1;
 R_{22} représente un atome O $^\cdot$, un radical alcoxy en C_1-C_4 , ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;
 R_{23} et R_{24} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , un radical $-NO_2$;
 X^* représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, l'iodure, le méthyl sulfate, l'éthyl sulfate, l'acétate et le perchlorate;

sous réserve que,

si R_{22} désigne O $^\cdot$, alors r désigne zéro;
 si K ou P ou M désignent $-N$ -alkyle C_1-C_4 X^* , alors R_{23} ou R_{24} est différent d'un atome d'hydrogène;
 si K désigne $-NR_{22}(X^*)_r$, alors $M = P = -CH$, $-CR$;
 si M désigne $-NR_{22}(X^*)_r$, alors $K = P = -CH$, $-CR$;
 si P désigne $-NR_{22}(X^*)_r$, alors $K = M$ et désignent $-CH$ ou $-CR$;
 si Z désigne un atome de soufre avec R_{21} désignant alkyle en C_1-C_4 , alors R_{20} est différent d'un atome d'hydrogène;
 si Z désigne $-NR_{22}$ avec R_{19} désignant alkyle en C_1-C_4 , alors au moins l'un des radicaux R_{18} , R_{20} ou R_{21} de G_2 est différent d'un radical alkyle en C_1-C_4 ;

le symbole J représente :

- (a) un groupement de structure J_1 suivante :



structure J_1 dans laquelle,

R_{25} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , un radical $-OH$, $-NO_2$, $-NHR_{28}$, $-NR_{29}R_{30}$, $-NHCO$ alkyle en C_1-C_4 , ou forme avec R_{26} un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre;

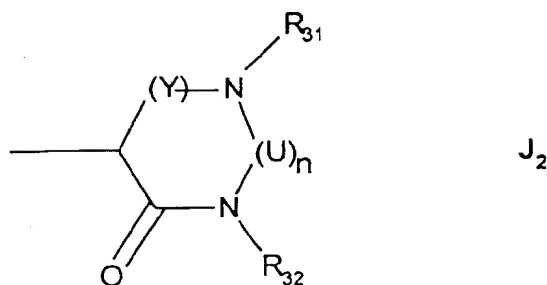
R_{26} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , ou forme avec R_{27} ou R_{28} un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre;

R_{27} représente un atome d'hydrogène, un radical $-OH$, un radical $-NHR_{28}$, un radical $-NR_{29}R_{30}$;

R_{28} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical phényle;

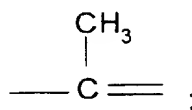
R_{29} et R_{30} , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ;

- (b) un groupement hétérocyclique azoté à 5 ou 6 chaînons susceptible de renfermer d'autres hétéroatomes et/ou des groupements carbonylés et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1-C_4 , amino ou phényle, et notamment un groupement de structure J_2 suivante :



structure J_2 dans laquelle,

15 R_{31} et R_{32} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical phényle;
Y désigne le radical $-CO-$ ou le radical



25 $n = 0$ ou 1 , avec, lorsque n désigne 1 , U désigne le radical $-CO-$.

- 30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le milieu aqueux de la composition tinctoriale est constitué uniquement par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un adjuvant cosmétique choisi parmi les solvants, les agents tensio-actifs, les polymères, les agents épaississants minéraux ou organiques, les agents antioxydants, les agents de pénétration, les agents séquestrants, les parfums, les tampons, les agents dispersants, les agents de conditionnement, les agents filmogènes, les céramides, les agents conservateurs et les agents opacifiants.
- 35 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'eau représente de 20 à 95 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 40 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition pulvérulente (P), le ou les colorants directs basiques constituent à eux seuls toute la composition pulvérulente, ou sont dispersés au sein d'un excipient, en poudre, de nature organique et/ou de nature minérale.
- 45 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'excipient est la sciure de bois.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition tinctoriale est appliquée pendant un temps de pause compris entre 2 et 45 minutes.
- 50 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que le temps de pause est compris entre 3 et 10 minutes.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 2901

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	US 3 679 347 A (F. BROWN) 25 juillet 1972 * le document en entier *	1	A61K7/13 D06B3/18 D06P5/13
X	FR 1 585 308 A (AMERICAN CYANAMID CO.) 16 janvier 1970 * exemples 4-8 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			A61K D06B D06P
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 12 février 1999	Examineur Glikman, J-F
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P04/2002)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 40 2901

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

12-02-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3679347 A	25-07-1972	FR 1465870 A SE 312635 B	30-03-1967 21-07-1969
FR 1585308 A	16-01-1970	DE 1802395 A	08-05-1969

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

